## ACADÉMIE DES SCIENCES.

#### SÉANCE DU LUNDI 16 JUILLET 1906.

PRÉSIDENCE DE M. H. POINCARÉ.

### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE,

CHIMIE GÉNÉRALE. — Sur l'absorption de l'azote par les substances organiques, déterminée à distance sous l'influence des matières radioactives; par M. Berthelot.

1. J'ai poursuivi les essais comparatifs entre les réactions chimiques provoquées par l'influence des matières radioactives, telles que le radium, et les réactions provoquées par l'effluve électrique, par la lumière et par la chaleur. Ces essais ont été continués à l'aide d'un échantillon pesant 0<sup>8</sup>,145 et renfermant environ 0<sup>8</sup>,020 de chlorure de radium associé à du chlorure de baryum, échantillon qui m'avait été remis autrefois par le regretté Curie.

Je me suis attaché d'abord à rechercher s'il y avait fixation lente de l'azote libre sur les substances organiques, sous l'influence du radium; absorption qui se produit, d'après mes expériences, sous l'influence prolongée de l'effluve électrique et de l'électricité atmosphérique silencieuse.

2. L'échantillon salin renfermant du radium a été placé au fond d'un tube à essai fermé par un bout. Un peu au-dessus, à une distance de 15<sup>mm</sup> environ, sans aucun contact avec le sel, on a disposé une feuille enroulée de papier blanc buvard, exempt de cendres et pesant 1<sup>g</sup>,424. Elle était maintenue par simple contact avec le tube. Cela fait, le tube a été étranglé dans sa partie supérieure et effilé avec précaution, à distance convenable du papier et sans l'altérer, ni même l'échauffer.

On a renouvelé l'air intérieur et jaugé à la trompe le volume que cet air

occupait dans le tube, soit  $29^{\text{cm}^s}$ ,  $t (t = 25^{\circ}, 8; H = 0^{\text{m}}, 7505)$ . On a scellé l'effilure à la lampe.

Ce tube, entouré d'une double feuille de papier gris, a été posé verticalement dans un vase à précipité, et ce dernier renfermé dans l'obscurité d'une armoire close, le 26 juillet 1905.

Le 28 juin 1906, c'est-à-dire onze mois après, le tube étant demeuré aux températures ambiantes, on a ouvert l'armoire et examiné les produits.

On a extrait le gaz contenu dans le tube, à la trompe. Ce gaz, réduit à la température et à la pression initiales, occupait 17<sup>cm²</sup>, 0; il contenait 1<sup>cm²</sup>, 5 d'acide carbonique et 15<sup>cm²</sup>, 5 d'azote, exempt d'oxygène et de tout gaz combustible: ce qui a été vérifié avec le concours du mélange tonnant additionné d'oxygène.

3. Il résulte de ces chiffres qu'il avait disparu 7<sup>em</sup>, 6 d'azote (0<sup>g</sup>,0086) et 6<sup>em</sup>, 0 d'oxygène (0<sup>g</sup>,0078).

La matière saline placée au fond du tube n'avait pas changé de composition; elle ne contenait ni oxacides de l'azote, ni sels ammoniacaux.

Le papier au contraire avait été altéré, surtout dans sa portion inférieure, située à une distance de 15<sup>mm</sup> environ au-dessus de la matière saline. Son bord inférieur avait jauni, à la façon du papier ayant subi un commencement d'action calorifique ou de combustion. Cette circonstance répond à 1<sup>cm³</sup>, 5 d'acide carbonique formé aux dépens de 0<sup>mg</sup>, 8 de carbone et de 2<sup>mg</sup>, 1 d'oxygène; indépendamment de cette dernière fraction, il y avait eu 5<sup>mg</sup>, 7 d'oxygène fixé sur le papier; soit 4 millièmes environ de son poids.

Une partie de l'azote a été également fixée sur le papier : comme il vient d'être dit, elle s'élevait aux 6 millièmes du poids de la cellulose. Elle a formé des composés spéciaux, non dosables exactement par la méthode Kjeldahl; pas plus d'ailleurs que ne l'est d'une façon générale l'azote fixé sous l'influence de l'effluve électrique par les matières organiques : les composés formés par cette voie étant parfois de l'ordre des corps azoïques et de l'azotite d'ammoniaque, d'après mes expériences antérieures (¹).

Je rappellerai que, lors de ces derniers essais, le papier placé dans une atmosphère d'azote pur avait absorbé en 8 heures 2 centièmes environ de son poids, avec commencement de décomposition (²). Je rappellerai également que j'ai observé des fixations analogues d'azote sur les hydrates de carbone sous l'influence de l'électricité atmosphérique silencieuse nor-

<sup>(1)</sup> Annales de Chimie et de Physique, 7° série, t. XXVI, p. 69, 70.

<sup>(2)</sup> Même Recueil, p. 62.

male agissant en temps ordinaire, sans orages, ni étincelles; et que j'ai constaté une absorption d'azote du même ordre sous l'influence de faibles tensions électriques constantes, prolongées pendant sept mois (1).

Il résulte de l'expérience qui vient d'être décrite, que les matières radioactives se comportent, dans une certaine mesure, à la façon de l'effluve électrique pour déterminer la fixation de l'azote et celle de l'oxygène sur les composés organiques.

4. La fixation de chacun de ces deux éléments est déterminée d'ailleurs par des radiations inégalement pénétrantes.

En effet la fixation de l'azote sur le papier est produite par des radiations traversant l'air, mais non le verre; car le papier gris qui entourait le tube dans l'expérience précédente n'avait pas fixé d'azote.

Cependant ces radiations avaient provoqué dans le verre traversé et au dehors diverses réactions, déjà signalées par les observateurs, et dont j'ai fait une nouvelle étude. Telle est d'abord, dans le verre du tube contenant le radium, une coloration noire, attribuable à la formation de sulfures métalliques et de métaux réduits dans l'épaisseur de ce verre; coloration accompagnée d'ailleurs d'une faible teinte violacée qu'elle masquait. C'est donc un second ordre d'effets provoqués dans le verre par des radiations plus pénétrantes que celles qui fixent l'azote.

La coloration noire ainsi produite disparaît lorsqu'on chauffe vers le rouge le verre qui la présente.

Je rappellerai que l'anhydride iodique I<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, et l'acide azotique pur, AzO<sup>3</sup> H, sont également décomposés lentement, même dans l'obscurité, par l'action du radium exercée à travers le verre (²); phénomènes analogues à ceux que provoquent la lumière solaire et la chaleur, et attribuables à la phosphorescence continue du radium.

Les effets des radiations se propagent plus loin; dans l'expérience actuelle, elles ont encore traversé le papier et atteint, à une distance de plusieurs centimètres, le vase de verre extérieur, en y provoquant une coloration violette très intense, bien connue de toutes les personnes qui ont conservé des sels de radium dans des vases de verre. La coloration n'est pas simplement superficielle, comme je m'en suis assuré, en détruisant les deux surfaces de fragments d'un flacon épais de 4<sup>mm</sup> qui l'avaient éprouvée; cette destruction ayant eu lieu soit par dépolissage au moyen de l'émeri,

<sup>(1)</sup> Chimie agricole et végétale, t. I, p. 404, et surtout p. 415 et 421.

<sup>(2)</sup> Annales de Chimie et de Physique, 7º série, t. XXV, p. 463, 464.

soit par dis solution partielle et prolongée à chaud au moyen de l'acide fluorhydrique. Dans les deux cas, la teinte du fragment est demeurée la même sous toute son épaisseur. Elle disparaît par suite d'une réaction interne, lorsqu'on chauffe le verre vers le rouge.

Cette teinte est due à la présence du manganèse, comme je l'ai spécialement vérifié sur cet échantillon. Elle résulte de phénomènes d'oxydation, produits soit par interréaction de sels manganeux et d'oxydes intérieurs au verre, soit par oxydation des sels manganeux au moyen de l'oxygène de l'air, en vertu d'une sorte de cémentation lente. Les actions oxydantes ainsi constatées sont produites également, comme on sait, par la lumière solaire, agissant sur le verre. Dans le cas du radium, elles sont développées à la fois par les radiations qui traversent le verre, lesquelles y sont spécialement aptes, et par les radiations qui ne le traversent pas, comme le prouve la disparition de l'oxygène intérieur au tube.

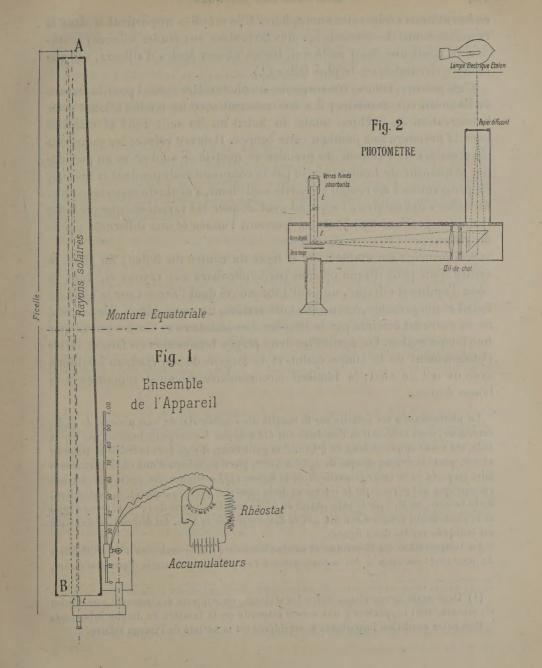
D'après ces observations, les radiations émises par le radium manifestent dans leurs effets chimiques des effets de pénétrabilité inégaux, correspondant aux diversités signalées par les physiciens.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — Photomètre spécial destiné à la mesure de la lumière circumsolaire. Emploi pendant l'éclipse totale du 30 août 1905. Note de MM. H. Deslandres et A. Bernard.

Dans une Note précédente (¹), l'un de nous a fait ressortir l'utilité d'une mesure précise et rapide de la lumière circumsolaire, dans la recherche de la couronne en dehors des éclipses. En même temps, il a signalé la nécessité de diminuer le plus possible, dans les appareils employés, la lumière parasite qui est diffusée par les rayons intenses du Soleil, et qui est l'une des causes principales des insuccès précédents. Il a préconisé l'emploi d'une petite lune artificielle, constituée par un disque opaque, perpendiculaire aux rayons, qui laisse derrière lui un cône d'ombre. La partie de l'appareil placée dans ce cône échappe aux rayons solaires et est éclairée seulement par la lumière circumsolaire.

La mesure de la lumière circumsolaire importe non seulement à la recherche de la couronne en dehors des éclipses, mais à toutes les recherches sur l'atmosphère solaire; elle donne l'intensité du voile lumineux qui pré-

<sup>(1)</sup> H. DESLANDRES, Remarques sur la reconnaissance de la couronne solaire en dehors des éclipses totales (Comptes rendus, t. CXL, avril 1905, p. 965).



cisément nous cache cette atmosphère. Elle est utile en particulier dans la reconnaissance des stations les plus favorables aux études solaires; la station la meilleure étant celle qui, toutes choses égales d'ailleurs, offre la lumière circumsolaire la plus faible (¹).

C'est pourquoi nous avons organisé un photomètre spécial pour la mesure de l'anneau circumsolaire; il a été construit avec les crédits alloués pour l'observation de l'éclipse totale du Soleil du 30 août 1905 et employé pour la première fois pendant cette éclipse. Il devait relever les variations progressives de l'anneau du premier au quatrième contact et en particulier la quantité de lumière émise par la couronne seule pendant la totalité. Ce programme a été rempli en partie seulement, à cause du mauvais temps. En dehors des éclipses, l'appareil peut donner les variations que présente l'anneau, pendant une journée, pendant l'année et aux différents points du globe.

Son principe est simple: sur la ligne du centre du Soleil, on place le centre d'un petit disque opaque perpendiculaire aux rayons et, dans le cône d'ombre du disque, un petit tube noirci dont l'axe est sur la ligne du Soleil et qui présente, à son extrémité arrière, un verre dépoli. Une moitié de ce verre est éclairée par la lumière circumsolaire et l'autre moitié par une lampe étalon. On égalise les deux plages lumineuses en faisant varier l'éloignement de la lampe étalon et la largeur de son faisceau lumineux avec un œil de chat; la lumière circumsolaire est ainsi rapportée à la lampe étalon.

Le photomètre a été installé sur la lunette d'un équatorial de huit pouces, de l'Observatoire, dont l'objectif et l'oculaire ont été enlevés. Le corps de lunette, qui est en bois, est tronconique et long de 3<sup>m</sup>,15. Son petit bout, dirigé vers le Soleil et large de 150<sup>mm</sup>, porte le disque opaque de 40<sup>mm</sup> à 45<sup>mm</sup>, placé au milieu d'une ouverture circulaire large de 71<sup>mm</sup> (voir la partie A de la figure 1). Le disque est porté par un axe excentrique qui permet de le retirer et de le remettre très rapidement. A l'autre bout de la lunette, en B, sont le tube noirci tt, large intérieurement de 10<sup>mm</sup>, le verre dépoli et le photomètre proprement dit qui se développe sur le côté. La disposition générale est indiquée sur les deux figures.

La lampe étalon est électrique et rendue constante par le maintien d'une différence de potentiel constante à ses bornes, grâce à l'emploi d'une batterie d'accumulateurs,

<sup>(</sup>¹) Dans cette comparaison entre les stations, on suppose évidemment que toutes les mesures sont rapportées à une même intensité de la lumière du disque lui-même. Une autre condition importante à considérer est la netteté de l'image solaire.

d'un rhéostat et d'un voltmètre sensible (¹). Elle a été choisie à filament d'osmium (5 bougies, 8 volts), d'après le conseil donné par M. Fabry. Deux lampes au moins sont nécessaires : l'une, qui est le véritable étalon, est illuminée rarement; les autres servent couramment et sont comparées de temps en temps à la précédente. D'autre part, si, dans l'illumination du verre dépoli et de ses deux plages, on remplace le Soleil par une lampe Heffner-Alteneck, bien étalonnée, l'éclairement produit pour une position donnée de l'œil de chat et de la lampe électrique est aisément exprimable en lux ou en unités similaires.

Comme la lumière du ciel est souvent trop forte, on la diminue par des verres fumés absorbants, interposés, faciles à placer et à retirer, dont le pouvoir absorbant a été déterminé avec soin dans des expériences préliminaires. L'appareil peut ainsi mesurer des lumières circumsolaires d'intensités très différentes.

Les dimensions des pièces principales données ci-dessus sont telles que le tube noirci, le verre dépoli et même l'intérieur de la lunette, ne sont rencontrés par aucun rayon solaire (²). Le verre dépoli est éclairé seulement par un anneau circumsolaire, que limitent des cercles concentriques au Soleil; au centre, ces cercles sont respectivement à 22' d'arc du bord solaire et à 5' ou 8' d'arc, selon que le disque opaque a 40<sup>mm</sup> ou 45<sup>mm</sup> de diamètre. Cet anneau correspond donc à la partie la plus intéressante de la couronne solaire; or la recherche de la couronne en dehors des éclipses doit être poursuivie surtout avec les rayons de grande longueur d'onde et, dans la région lumineuse, avec les rayons rouges. Aussi avons-nous décidé de faire toutes les mesures de l'éclipse en lumière rouge, en interposant un verre de cette couleur entre le verre dépoli et l'oculaire.

Le photomètre et son équatorial ont été montés à Villargamar dans l'observatoire temporaire que nous avons organisé près de Burgos; le jour de l'éclipse, le 30 août 1905, les mesures ont été faites par M. Bernard, assisté de M<sup>me</sup> Bernard. Malheureusement, pendant le phénomène et pendant la plus grande partie de la journée, le ciel a été couvert par des nuages d'épaisseur variable, qui laissaient entre eux de rares éclaircies et l'on n'a pu faire la belle série de mesures qui était projetée. Quelques résultats intéressants ont cependant été obtenus.

Avec le disque de 45mm, le 27 août, par ciel assez pur, l'éclairement est

<sup>(1)</sup> Le galvanomètre est du type calorifique apériodique transportable (Hartmann et Braun) et a des indications très constantes, au moins lorsqu'il est soustrait aux agitations de l'air.

<sup>(2)</sup> Dans ces conditions, les rayons solaires ne peuvent donner lieu à une diffusion gênante.

représenté le matin vers 9<sup>h</sup> par 420 et le soir à 4<sup>h</sup> par 350 (1); le 29, avec quelques nuages légers, l'éclairement est supérieur à 950. Le 30, à 11h 41m, soit 3 minutes avant le premier contact, on a 390; puis les nuages interviennent et font osciller l'éclairement entre des nombres supérieurs et inférieurs au précédent, selon que les nuages sont légers ou opaques, et l'on ne suit que très grossièrement la décroissance imposée par la diminution progressive de l'astre. Au deuxième contact, le ciel est complètement couvert; puis, environ une minute après, une petite éclaircie se produit et l'éclairement de la couronne, découverte en partie seulement par le disque opaque, est trouvé égal à 0,015, beaucoup plus faible que l'éclairement en temps ordinaire. Mais cette mesure, faite dans des conditions difficiles, n'a pas une grande valeur; d'ailleurs, lorsque le disque a été retiré pour la mesure de la couronne entière, les nuages étaient revenus et la seconde partie de la mesure n'a pu être faite. Après le troisième contact, les nuages ont été encore irréguliers. Enfin, le 31 août, par ciel pur, l'éclairement était de 200 à 11h du matin.

Les mesures de la lumière circumsolaire ont été reprises ensuite à Meudon avec le même appareil et dans toutes les couleurs du spectre (²); elles ont donné les variations de l'éclairement aux diverses heures de la journée. L'appareil a été aussi employé à mesurer les éclats de différents points du ciel, plus ou moins éloignés du Soleil. Ces résultats seront publiés ultérieurement. D'ailleurs, l'appareil a été complété de manière à donner en plus les variations de la lumière solaire elle-même, aussi importantes à connaître que celles de la lumière circumsolaire; car on en déduit la proportion de la lumière émanée du Soleil qui est absorbée par notre atmosphère, les variations du Soleil en dehors de la Terre étant mises à part. A cet effet, le petit disque opaque est rejeté sur le côté et remplacé rapidement par un grand écran qui recouvre entièrement l'ouverture de la lunette et est percé au centre d'un petit trou rond (1<sup>mm</sup> environ). Le verre dépoli reçoit alors la lumière émise par le centre du Soleil et la mesure de l'éclairement se fait comme précédemment.

En résumé, l'appareil donne l'intensité de l'anneau lumineux interposé

<sup>(</sup>¹) L'unité de mesure adoptée est l'éclairement rouge produit à l'unité de distance par la lampe Hefner-Alteneck, d'une valeur égale à la bougie décimale, après la traversée du verre rouge.

<sup>(2)</sup> La mesure est faite dans le rouge pour la recherche de la couronne solaire, et dans le bleu et le violet pour la préparation des recherches photographiques sur le Soleil et son atmosphère.

entre nous et l'atmosphère solaire, et en plus l'absorption exercée par l'anneau sur cette atmosphère, absorption qui est parfois totale et qui, dans la très grande majorité des cas, égale l'absorption subie par la lumière du Soleil lui-même. L'appareil fournit ainsi deux éléments caractéristiques fort utiles dans toutes les études solaires et peut être considéré comme fondamental dans un observatoire consacré au Soleil. Il peut, d'ailleurs, prendre des formes différentes et le modèle, présenté aujourd'hui comme un premier essai, sera évidemment simplifié et amélioré (¹).

Cet appareil, comme on l'a remarqué plus haut, peut servir à la reconnaissance des stations les plus favorables aux études solaires; mais alors il faut le rendre plus transportable. La lunette équatoriale qui a porté l'appareil en 1905 a été choisie, parce qu'elle était disponible; mais on peut construire un support équatorial beaucoup plus léger, avoir une lunette en aluminium plus courte de moitié, et un photomètre en proportion. Dans ces conditions, l'appareil serait employé aisément en montagne à mesurer les variations du Soleil et de la lumière circumsolaire aux diverses altitudes : il serait utilisé aussi en Algérie dans cette région, située à la limite des hauts plateaux et du désert, qui offre de si grands avantages pour les études astronomiques; une série de mesures précises, faites dans cette région, ferait connaître la station la plus favorable.

#### CORRESPONDANCE.

- M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, les Ouvrages suivants :
- 1º Monumenta pulveris pyrii, Reproductions of ancient pictures concerning the history of gunpowder, with explanatory notes, by Oscar Guttmann.
- 2° Le 5° fascicule des Mémoires concernant l'Histoire naturelle de l'Empire chinois, Ouvrage publié par des missionnaires français et imprimé à Chang-Haï, à l'imprimerie de la mission. (Présenté par M. de Lapparent.)
- 3º Le Bois, par J. BEAUVERIE, avec une Préface de M. Daubrée. (Présenté par M. Chatin.)
  - 4º Les Navires célèbres, par W. DE FONVIELLE.

21

<sup>(1)</sup> Un photomètre du type Lummer-Brodhun aurait l'avantage d'une précision plus grande.

ASTRONOMIE. — Étude sur l'appareil de M. Luppmann destiné à la mesure photographique des ascensions droites. Note de MM. W. EBERT et C. LE MORVAN, présentée par M. Lœwy.

On sait que cet appareil est destiné à fournir des clichés dont chacun porte, en même temps que les images des étoiles, une série de traits fins qui représentent les cercles horaires et qui se marquent automatiquement; de telle sorte que, le cliché terminé, il suffit de mesurer les distances des étoiles aux traits pour en déterminer les ascensions droites.

On sait également que l'appareil se compose d'une partie mobile qui reçoit les images des étoiles et d'une partie fixe qui fournit les images des cercles horaires. La partie mobile est une lunette photographique qui suit les étoiles; elle est entraînée par un mouvement d'horlogerie dont la marche est réglée par la pendule, grâce à un dispositif imaginé par M. Gautier. La partie fixe se compose d'un collimateur horizontal monté sur un pilier et dont l'axe est parallèle au méridien; au foyer de ce collimateur se trouve placée une fente verticale. Quand la fente est éclairée, les rayons émergents sont donc parallèles au méridien; ces rayons tombent sur un miroir cylindrique dont les génératrices sont perpendiculaires au méridien et qui a été taillé avec beaucoup de soin par M. Gautier. Les rayons réfléchis par le miroir cylindrique s'étalent par suite en une nappe plane; c'est-à-dire qu'ils sont tous parallèles au méridien et que leurs prolongements couperaient la sphère céleste suivant le méridien. Ces rayons eux-mêmes tombent sur l'objectif de la lunette photographique et fournissent sur la plaque une ligne focale très fine qui représente la trace du méridien. La fente verticale reçoit la lumière d'une lampe à arc, mais seulement pendant des intervalles de temps très courts, régulièrement espacés; les éclairs sont produits par un obturateur commandé électriquement par l'horloge, de telle sorte que, si l'éclair est produit, par exemple, tous les dix battements de la pendule, les traits marqués sur le cliché représentent les cercles horaires de dix en dix secondes de temps.

Si les réglages étaient exacts, si la nappe lumineuse était parfaitement plane et passait rigoureusement par le zénith et les pôles, la mesure des clichés donnerait sans correction les ascensions droites. Il va sans dire qu'il n'en peut être ainsi. Il faut donc déterminer, comme on le fait d'ordinaire, les constantes instrumentales relatives par des séries d'opérations spéciales, en s'appuyant sur les étoiles fondamentales observées.

Les premiers essais de l'appareil ont été faits (') par MM. J. Mascart et W. Ebert. Depuis, on a modifié avantageusement plusieurs parties de l'instrument.

Le collimateur, qui était trop court, a été remplacé par un autre de 1<sup>m</sup>, 10 de foyer; à la fente métallique a été substitué un trait fin tracé au diamant sur glace argentée.

Il en résulte une plus grande finesse de son image sur les clichés.

Il manquait un dispositif pour mesurer l'erreur de verticalité. On y a pourvu en plaçant un bain de mercure à couche mince au-dessous du miroir cylindrique; la nappe lumineuse réfléchie par le mercure donne naissance à un trait lumineux qui coıncide avec le trait principal si la verticalité est parfaite; dans tous les cas la mesure de la distance entre les deux traits fournit le terme de correction.

Pour certaines positions de la lunette les traits paraissaient dédoublés; en améliorant le réglage du collimateur on a fait disparaître ce dédoublement. Enfin l'image des étoiles du foyer est surmontée d'une petite croix; les images n'en sont pas moins symétriques. La croix tient à l'interposition du miroir cylindrique et surtout des bras qui le soutiennent; elle paraît due à un phénomène de diffraction.

Avec ces dispositions nous avons réalisé un grand nombre de clichés et nous avons l'honneur d'en présenter quelques-uns à l'Académie. La finesse des images est suffisante pour qu'un pointé isolé se fasse très aisément à une fraction de seconde d'arc près, c'est-à-dire que l'erreur d'un pointé isolé est très inférieure à o<sup>s</sup>,06. Cette erreur diminuerait par l'emploi des moyennes.

L'erreur personnelle dans l'évaluation du temps n'intervient pas, ce qui est le but même de l'appareil. Le fonctionnement en est automatique; le rendement en travail est plus grand qu'avec la lunette méridienne, le nombre des étoiles fixées croissant avec le diamètre de l'objectif. Enfin deux corrections disparaissent : on n'a pas à s'inquiéter des variations de la longueur focale; d'autre part, les déformations produites par l'objectif sont éliminées, car les images des étoiles et de la fente, étant produites par un même objectif, subissent les mêmes déviations. Il nous semble que l'appareil peut rendre de grands services pour déterminer la position d'astres à diamètre apparent, tels que Saturne et la Lune.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. CXL, 1et semestre 1905, p. 1314.

ASTRONOMIE. — Détermination rigoureuse de deux constantes instrumentales qui interviennent dans certaines observations méridiennes. Note de M. H. Renan, présentée par M. Lœwy.

Dans la plupart des observations méridiennes de haute précision, il est nécessaire de connaître avec une grande exactitude l'inclinaison du fil horizontal du micromètre, par rapport à l'axe de rotation; le procédé employé ordinairement pour l'obtenir consiste à pointer avec ce fil une étoile convenablement choisie, pendant qu'elle traverse le champ de la lunette, et aussi longtemps qu'elle reste visible. Souvent encore, l'on doit avoir l'angle du fil vertical avec le plan instrumental, et cette seconde grandeur peut se mesurer par des pointés faits en haut et en bas du champ, sur une mire située à peu près dans le méridien.

A cause de l'importance de ces deux éléments, toute méthode permettant d'obtenir un contrôle des valeurs ainsi obtenues présente évidemment un intérêt capital; c'est ce but que nous nous sommes proposé d'atteindre et nous indiquons ici un procédé très simple et d'une remarquable précision pour mesurer la différence de ces deux angles.

Désignons par I l'inclinaison du fil horizontal et par K celle du fil vertical, par rapport au plan instrumental; théoriquement, ces fils devraient être rectangulaires et alors I et K seraient égaux. C'est une condition que le constructeur cherche à réaliser autant que possible; mais comme, dans la pratique, elle n'est jamais absolument remplie, l'angle des deux fils n'est pas tout à fait un angle droit et leur inclinaison mutuelle est, comme on le voit immédiatement, égale à 90°+K—I. Il résulte de là que, pour cette première partie de nos recherches, nous avions à mesurer l'angle des deux fils du micromètre.

Le second problème que nous avons eu en vue se rapporte aux pas des deux vis du micromètre. Appelons A la valeur d'un tour de la vis de déclinaison, exprimée en secondes d'arc, et B la quantité correspondante pour la vis d'ascension droite; ordinairement, lorsque les observations consistent en des pointés faits avec les deux fils, il faut absolument connaître les grandeurs A et B avec une très grande approximation. Cependant, dans les observations de latitude d'après les méthodes de M. Lœwy, c'est seulement la différence B — A qui a réellement de l'importance : si elle est exactement déterminée, l'on peut être certain qu'une erreur assez grande, de o", or par exemple, sur l'une de ces deux valeurs, ne pourra vicier le

résultat définitif que d'une quantité absolument négligeable. Quel que soit le procédé que l'on emploie, la détermination directe de A et de B laisse toujours une assez grande incertitude sur les valeurs obtenues; comme on le verra, notre méthode nous permet de mesurer B — A avec une exactitude tout à fait suffisante.

Sur une plaque de verre carrée, d'une dimension égale à celle du châssis qui porte les fils fixes du réticule et argentée sur l'une de ses faces, on a tracé deux traits rectangulaires, parallèles aux côtés de la plaque et se coupant en son centre; leur longueur est de 80mm environ. A une distance de 35mm de leur point d'intersection, ont été aussi tracés quatre autres petits traits très courts, perpendiculaires aux premiers, si bien que l'on a ainsi quatre petites croix, formant les sommets d'un carré dont les diagonales ont une longueur de 70mm. On installe ce petit appareil dans le tube même de la lunette, entre l'oculaire et le châssis qui porte les chariots des deux micromètres, et de façon que les diagonales du carré des croix soient à peu près parallèles aux fils mobiles; la face argentée étant tournée du côté de l'objectif, les traits de la plaque sont assez rapprochés des fils pour que l'on puisse sans difficulté s'arranger de manière à voir très nettement avec l'oculaire les uns et les autres. Donnons des numéros à chacune des croix : 1 et 3 aux extrémités de la diagonale qui est présentement parallèle au fil de déclinaison, 2 et 4 aux deux autres.

Nous commençons par mesurer la distance 1, 3 en tours et fraction de tour de la vis d'ascension droite, en pointant dix fois chacune de ces croix avec le fil correspondant et prenant la différence des moyennes obtenues; nous répétons ensuite les mêmes mesures sur la diagonale 2, 4, avec l'autre fil, pour avoir sa longueur en tours et parties de tour de la vis de déclinaison.

Enfin nous pointons, comme tout à l'heure, la croix 1 puis la croix 3, mais avec le fil de déclinaison et nous opérons de la même manière, avec le fil d'ascension droite, sur les croix 2 et 4.

Il faut alors tourner la plaque de verre de 90°, si bien que maintenant c'est la diagonale 2, 4 qui est parallèle au fil de déclinaison, tandis que 1, 3 devient parallèle au fil d'ascension droite. On recommence alors absolument les mêmes déterminations que celles que nous venons de décrire, en mesurant d'abord la distance 1, 3 avec la vis de déclinaison et la distance 2, 4 avec celle d'ascension droite, et pointant ensuite 1 et 3 avec le fil d'ascension droite, et enfin 2 et 4 avec celui de déclinaison.

La distance 1, 3 sera désignée par a, lorsqu'elle est mesurée en tours de la vis d'ascension droite et par a', quand elle est mesurée en tours de la vis de déclinaison; b et b' désigneront de même les valeurs correspon-

dantes de la distance 2, 4:a et b' ont été mesurées dans la première position de la plaque, a' et b dans la deuxième.

Appelons encore  $l_1$  et  $l_2$  les moyennes des pointés faits respectivement sur 1 et 3, avec le fil horizontal;  $l_1'$  et  $l_2'$  les moyennes des pointés faits respectivement sur 2 et 4, avec le fil vertical;  $m_1$  et  $m_2$  les mêmes quantités répondant aux croix 2 et 4 pointées avec le fil horizontal;  $m_1'$  et  $m_2'$  celles des croix 1 et 3 pointées avec le fil vertical. Posons

$$\frac{l_1 - l_2}{a' \sin i''} - \frac{l'_2 - l'_1}{b \sin i''} = \alpha_i, \qquad \frac{m_i - m_2}{b' \sin i''} - \frac{m'_2 - m'_1}{a \sin i''} = \alpha_2,$$

on verra immédiatement que l'on a

$$K - I = -\frac{\alpha_1 + \alpha_2}{a},$$

$$B - A = \frac{\alpha' - a}{a}A = \frac{b' - b}{b}A.$$

Ces formules résolvent donc complètement les deux problèmes proposés.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur le caractère arbitraire des développements des solutions même uniques des problèmes de la Physique mathématique et sur de nouvelles propriétés des séries trigonométriques généralisées. Note de M. A. Buhl, présentée par M. Paul Appell.

Partons des deux formules où φ est un paramètre arbitraire

$$(\mathrm{I}) \quad {f(x) \atop \mathrm{o}} \Big\} = \frac{\mathrm{I}}{\beta - \alpha} \sum_{\nu = -\infty}^{\nu = +\infty} \int_{\alpha}^{\beta} f(\xi) \cos k_{\nu}(x - \xi) d\xi, \qquad k_{\nu} = \frac{2 \, \nu \pi \pm \left(\frac{\pi}{2} - 2 \, \varphi\right)}{\beta - \alpha}.$$

La première a été établie dans une Note précédente et l'on peut vérifier directement que le second membre représente le premier, en procédant comme pour une série trigonométrique ordinaire. La seconde formule s'établit de même.

Un fait qui me semble extrêmement général est que le caractère arbitraire du développement existe aussi dans beaucoup d'autres utilisés en Physique mathématique. Ainsi deux exemples très simples nous seront fournis par les expressions

$$U = \frac{1}{2\pi} \sum_{\substack{\nu = -\infty \\ \nu = +\infty}}^{\nu = +\infty} r^{k_{\theta}} \int_{0}^{2\pi} f(\xi) \cos k_{\theta}(\xi - \psi) d\xi$$

$$V = \frac{1}{2\pi} \sum_{\substack{\nu = +\infty \\ \nu = +\infty}}^{\nu = +\infty} e^{-k_{\nu}^{2} t} \int_{0}^{2\pi} f(\xi) \cos k_{\theta}(\xi - \psi) d\xi$$

$$k_{\pm \nu} = \frac{2 \nu \pi \pm \left(\frac{\pi}{2} - 2 \varphi\right)}{2\pi}$$

qui satisfont respectivement aux équations

$$\frac{\partial^2 \mathbf{U}}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \mathbf{U}}{\partial \psi^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial r} = \mathbf{0}, \quad \frac{\partial^2 \mathbf{V}}{\partial \psi^2} - \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} = \mathbf{0},$$

et qui pour r=1 ou t=0 se réduisent à  $f(\psi)$  d'après (1). Ce sont des solutions, avec l'élément arbitraire  $\varphi$  qui figure dans  $k_{\nu}$ , du problème de Dirichlet dans le cas du cercle (une représentation conforme permet de laisser subsister le résultat dans le cas d'un contour quelconque) et du problème du refroidissement de l'armille. U et V étant au fond indépendants de  $\varphi$ , une multiplication par  $F(\varphi) d\varphi$ , F étant une fonction arbitraire, et une intégration donneraient une infinité de développements pour des solutions forcément uniques.

Les expressions U et V contiennent celles utilisées par Weierstrass et par M. Picard pour former leurs développements en séries de polynomes. En les prenant sous la forme généralisée donnée ici, on voit que l'introduction de la fonction arbitraire F permet d'obtenir une infinité d'autres développements dont les éléments seraient des fonctions continues, résultat conforme à un théorème connu (E. Borel, Leçons sur les fonctions de variables réelles, p. 65). Voici encore une autre conclusion qui me paraît digne d'attention.

M. Darboux (Leçons sur la théorie générale des surfaces) et M. Poincaré (Théorie de la propagation de la chaleur, p. 163) ont montré que ce n'est pas au nombre de fonctions arbitraires qu'elles contiennent qu'il faut mesurer la généralité des solutions des équations aux dérivées partielles. Or ce qui précède apporte une nouvelle raison à l'appui de cette manière de voir, puisque des solutions, forcément uniques, peuvent contenir des fonctions arbitraires.

Je me propose maintenant d'indiquer ce que deviennent les séries trigonométriques généralisées, hors de l'intervalle  $\alpha$ ,  $\beta$  dans lequel elles ont été formées. Réunissons les formules (1) en multipliant la seconde par i et ajoutant. Intégrant par rapport à φ, comme il été expliqué, il vient

(2) 
$$f(x) = \frac{1}{\beta - \alpha} \sum_{\varphi = -\infty}^{\varphi = +\infty} \int_{\alpha}^{\varphi} f(\xi) \frac{\int_{\varphi_0}^{\varphi_t} F(\varphi) e^{ik_{\varphi}(x - \xi)} d\varphi}{\int_{\varphi_0}^{\varphi_t} F(\varphi) d\varphi} d\xi.$$

Voyons maintenant ce qu'il advient du second membre de cette expression, si l'on augmente x de  $n(\beta-\alpha)$ , n étant un membre entier. L'exposant de e augmente de  $in\left[2\nu\pi\pm\left(\frac{\pi}{2}-2\varphi\right)\right]$ , ce qui revient à dire que dans ce second membre le facteur

$$e^{\pm in\left(rac{\pi}{2}-2\,\varphi\right)}$$

s'est introduit dans l'intégrale en  $\varphi$  qui figure en numérateur. Si un facteur semblable s'était introduit dans l'intégrale qui figure en dénominateur, ledit second membre n'aurait pas changé, puisque  $F(\varphi)$  est arbitraire et cette remarque prouve qu'il est devenu

$$f(x)\frac{\int_{\varphi_0}^{\varphi_1} F(\varphi) e^{\pm in\left(\frac{\pi}{2}-2\varphi\right)} d\varphi}{\int_{\varphi_0}^{\varphi_1} F(\varphi) d\varphi}.$$

Cette expression est donc à substituer au premier membre de (2), en convenant que la valeur à attribuer à n est le numéro d'ordre de l'intervalle dans lequel on considère x, intervalle égal à  $\alpha$ ,  $\beta$ , mais qui suit ou précède celui primitivement considéré, dont le numéro d'ordre est zéro. Si l'on sépare à nouveau les parties réelle et imaginaire, en particularisant un peu les éléments arbitraires, on peut donner aux coefficients de f(x), dans les premiers membres, les formes

$$\frac{\int_0^{2\pi} \Phi(\varphi) \cos n\varphi \, d\varphi}{\int_0^{2\pi} \Phi(\varphi) \, d\varphi} = \frac{a_n}{a_0}, \qquad \frac{\int_0^{2\pi} \Phi(\varphi) \sin n\varphi \, d\varphi}{\int_0^{2\pi} \Phi(\varphi) \, d\varphi} = \frac{b_n}{b_0},$$

si la série

$$\Phi(\varphi) = \frac{a_0}{2} + (a_1 \cos \varphi + b_1 \sin \varphi) + (a_2 \cos 2\varphi + b_2 \sin 2\varphi) + \dots$$

a un sens. Comme c'est là une condition extrêmement générale, on peut dire qu'une série trigonométrique généralisée formée dans un intervalle donne représente, dans tous les intervalles identiques, la fonction donnée multipliée par des constantes arbitraires variables d'un intervalle à l'autre. Je n'ai pas à examiner ici pour quelles fonctions les considérations précédentes sont valables. Je suppose toujours qu'il s'agit de fonctions satisfaisant aux conditions de Dirichlet, bien que ce soit probablement encore moins nécessaire que pour les séries trigonométriques ordinaires.

SPECTROSCOPIE. — Mesures de longueurs d'onde dans le spectre du fer pour l'établissement d'un système de repères spectroscopiques. Note de MM. Ch. Fabry et H. Buisson, présentée par M. Deslandres.

Les mesures spectroscopiques se font ordinairement par interpolation en partant de raies dont les longueurs d'onde sont déjà connues; d'où la nécessité d'avoir dans le spectre un assez grand nombre de repères exactement mesurés. Les nombres de Rowland, dont on se sert le plus souvent aujourd'hui, présentent des incertitudes et des erreurs systématiques (¹). La réunion tenue à Oxford en septembre 1905 a émis le vœu qu'un nouveau système de repères soit établi. La distance entre deux repères consécutifs ne devra pas excéder 50 angströms, ce qui fait au minimum cent raies dans le spectre visible et ultra-violet entre les longueurs d'onde 7000 et 2000. Les raies destinées à servir de repères devront être empruntées à un spectre d'arc.

Nos mesures ont été entreprises pour répondre à ce programme. Les raies que nous avons mesurées appartiennent au spectre d'arc du fer (arc jaillissant entre deux tiges de fer de 8<sup>mm</sup> de diamètre, courant de 6 à 3 ampères produit par une batterie d'accumulateurs de 120 volts). Chacune des raies a été directement comparée à une même raie fondamentale; on a pris dans ce but la raie verte du mercure donnée par la lampe Cooper-Hewitt, à cause de son grand éclat et de la commodité de cette source. La raie du mercure a été soigneusement comparée, dans les conditions mêmes de l'expérience, avec les raies du cadmium.

La méthode employée est, en principe, celle qui avait servi autrefois à MM. Perot et Fabry; mais, tandis que ces anciennes mesures étaient faites visuellement, toutes nos

<sup>(1)</sup> FABRY et PEROT, Annales de Chimie et de Physique, t. XXV, janvier 1902.

déterminations ont été faites par photographie. Les intérférences (aditionux à l'infini) sont produites par deux plans parallèles de verre argenté; les phénomènes correspondant aux diverses raies du fer sont séparés par un spectroscope autocollimateur à réseau plan, placé après l'appareil interférentiel.

Sur la même plaque on photographie les interférences données par la raie du mercure, puis celles produites par les raies du fer, puis de nouveau celles du mercure; on évite ainsi les erreurs qui pourraient provenir d'une dilatation de l'appareil interférentiel.

Les mesures actuellement achevées comprennent presque tout le spectre visible et le commencement de l'ultra-violet, entre les longueurs d'onde 6500 et 3600. Une des raies mesurées appartient au manganèse (les raies de ce métal apparaissent dans le spectre d'arc produit entre deux tiges de fer commercial; elles se trouvent sur la carte de Kayser et Runge). Dans la région 5800, les raies du fer mesurables manquent dans un intervalle de 150 angströms; on a comblé cette lacune en mesurant quatre raies du nickel (arc entre deux tiges du métal). Le nombre total des raies mesurées est de 84; chacune a été mesurée plusieurs fois, sur des clichés différents. L'écart entre deux mesures isolées atteint rarement le millionième en valeur relative. Quelques-unes de ces raies avaient été mesurées autrefois par MM, Perot et Fabry: la concordanée entre les anciennes et les nouvelles mesures est presque parfaite.

Les nombres du Tableau ci-joint sont calculés en admettant les valeurs de MM. Michelson et Benoît pour les raies verte et rouge du cadmium; comme celles-ci, nos valeurs sont les longueurs d'onde dans l'air à 15°, à la pression de 760<sup>mm</sup>. Les raies du fer sont faciles à trouver sur l'atlas de Kayser et Runge dont les nombres, de même que ceux de Rowland, doivent être divisés, en moyenne, par 1,00003 pour être ramenés à notre échelle.

3606,687	4375,939	5012,075	5658,837
3640,396	4427,318	5049,829	5709,398
3677,634	4466,558	5083,346	Ni 5760,845
3724,385	4494,576	5110,418	5763,015
3753,620	4531, 159	5127,367	Ni 5805, 213
3805,351	4547,857	5167,495	Ni 5857,761
3843,266	4592,661	5192,364	Ni 5892,883
3865,531	4602,947	5232,960	5934,685
3906,486	4647,439	5266,570	5952,740
3935,823	4678,858	5302,319	6003,040
3977,750	4707,200	5324, 198	6027,060
4021,877	4736,788	5371,500	6065,494
4076,645	4753,147	5405,782	6137,701
4118,556	4789,660	5434,532	6191,570
4134,689	Mn 4823,524	5455,618	6230,733
4147,682	4859,759	5497,523	6265,148
4191,446	4878,229	5506,785	6318,030
4233,619	4903,327	5535,420	6335,344
4282,411	4919,009	5569,634	6393,613
4315,093	4966, 197	5586,772	6430,860
4352,745	5001,883	5615,660	6494,994
40027 140	3001,000	0010,000	0494,994

Il restera à mesurer quelques raies au delà de 6500, puis à étudier l'ultra-violet au-dessous de 3600. Nous espérons mener prochainement ce travail à bonne fin.

# PHOTOGRAPHIE. — Sur la photographie des rayons infrarouges. Note de M. Walter Ritz, présentée par M. Deslandres.

En 1880, M. Abney a fait connaître (1) qu'en préparant dans des conditions spéciales une émulsion de bromure d'argent dans du collodion, distillant l'éther, puis lavant et redissolvant le précipité, on obtient une nouvelle émulsion qui se distingue par une remarquable sensibilité aux radiations peu réfrangibles.

M. Abney avait cru atteindre dans le spectre prismatique solaire la longueur d'onde 2<sup>µ</sup>, mais, en réalité, il était allé seulement jusqu'à 1<sup>µ</sup>, 4 (²). Malgré sa portée ainsi réduite, ce procédé dépasse encore dans l'infrarouge tout ce qu'a donné l'emploi des colorants sensibilisateurs. Il a été repris depuis, mais, semble-t-il, jamais avec succès.

J'ai établi les conditions de formation et la nature du composé sensible, ce qui m'a permis de connaître et d'éliminer les causes d'insuccès qui m'avaient d'abord arrêté comme mes prédécesseurs. J'en ai déduit des procédés nouveaux qui ont donné dès l'abord des résultats supérieurs à ceux d'Ahney et que j'espère encore perfectionner notablement.

1º J'ai d'abord fait varier dans des proportions étendues toutes les données d'Abney. Dans tous les cas, sous l'influence de la chaleur, la sensibilité de l'émulsion aux rayons peu réfrangibles s'est trouvée considérablement augmentée, soit que l'azotate d'argent, soit que le bromure fussent en excès; cependant, la transformation est plus prompte avec le premier, et se fait en partie, même à froid, si l'excès est considérable (par exemple 1º sur 5º de Br. Ag.).

Une émulsion obtenue au moyen de solutions concentrées d'azotate d'argent et de bromure de zinc ou d'ammonium devient plus sensible que les émulsions préparées suivant les données ordinaires.

La diminution de la pyroxiline, poussée aussi loin que possible, est très favorable.

Il faut remarquer, et c'est une des principales causes d'insuccès, qu'il n'est pas toujours possible d'atteindre, même approximativement, le nombre donné par Abney sans

<sup>(1)</sup> Philos. Trans., t, CLXXI, 1880; t. CLXXVI, 1881.

<sup>(2)</sup> Rubens (Rapports présentés au Congrès de Physique, t. II, p. 144; Paris, 1900) a même donné pour cette limite 14,24.

voir le bromure d'argent se précipiter en gros flocons; en effet, selon son mode de préparation, la pyroxiline confère au mélange d'alcool et d'éther une viscosité variant, d'après certains auteurs, du simple au décuple; or c'est elle qui détermine la quantité de bromure d'argent pouvant rester en suspension. J'ai dû, avec des pyroxilines faiblement nitrées, employer jusqu'à 18,5 de pyroxiline sur 108 d'azotate d'argent, c'est-àdire le décuple de ce qu'indique. Abney.

L'émulsion décrite par Abney peut dès lors être caractérisée comme suit : plus grande concentration possible des solutions réagissantes, minimum de pyroxiline permettant, avec des précautions convenables, la formation d'une émulsion homogène.

Les bromures de zinc et d'ammonium sont à peu près équivalents; on peut aussi remplacer le mélange d'alcool et d'éther par de l'alcool méthylique ou de l'acétone. La transformation du bromure d'argent est donc d'ordre purement physique; elle est d'ailleurs toujours accompagnée d'une augmentation du diamètre des grains.

Enfin l'émulsion a été soumise sous pression à des températures allant jusqu'à 100° pendant 1 heure et 40° pendant 24 heures. Il n'a cependant pas été possible de dépasser la limite donnée par Abney, le bromure devenant granuleux et se décomposant.

Il est avantageux, après avoir distillé l'éther, de laisser refroidir, de rajouter l'éther, d'agiter et de recommencer l'opération. On peut ainsi employer des solutions deux ou trois fois plus étendues que ne l'indique Abney, ce qui facilite la formation d'une émulsion bien homogène.

La sensibilité de l'émulsion à la lumière blanche s'est trouvée également augmentée, mais dans des proportions plus faibles.

2° On sait que, soumise à l'action de la chaleur, une émulsion au gélatinobromure augmente énormément de sensibilité pour les rayons très réfrangibles, moins pour les rayons jaunes et rouges, les variations de concentration des sels et de la gélatine ayant la même influence, mutatis mutandis, que dans l'émulsion d'Abney. Ce rapprochement m'a porté à croire qu'il s'agit, dans les deux cas, de la manifestation, différente seulement au point de vue quantitatif, d'une même propriété du bromure d'argent.

C'est ce que l'expérience a confirmé. Un précipité de bromure obtenu dans des conditions convenables soit dans l'alcool, soit dans l'eau, lavé et chauffé quelques minutes sous l'eau soit pure, soit, ce qui est plus avantageux, additionnée d'un peu d'azotate d'argent, donne, après émulsification dans la gélatine et nouvelle action de la chaleur, des plaques plus

sensibles aux rayons infra-rouges que celles d'Abney. Après 5 minutes d'exposition au spectre des lampes Nernst, incomparablement moins riche en rayons calorifiques que celui du Soleil dont s'est servi Abney, on obtient une impression qui décroît régulièrement depuis le bleu jusqu'à 1<sup>µ</sup>,4 sans présenter les brusques variations des plaques traitées aux colorants. La couleur caractéristique bleue de l'émulsion d'Abney (observée par transparence) apparaît ici immédiatement et à froid. Je donnerai ailleurs les détails techniques.

CHIMIE MINÉRALE. — Sur la réduction du bioxyde de molybdène par le bore et sur la combinaison du bore avec le molybdène. Note de M. BINET DU JASSONNEIX, présentée par M. H. Moissan.

M. H. Moissan (¹), en chauffant au four électrique dans un creuset de charbon le molybdène avec du bore amorphe pur, a obtenu une fonte très dure dans laquelle se trouvaient des géodes tapissées de cristaux prismatiques. MM. Tucker et Moody (²), en réduisant l'oxyde de molybdène par le charbon au four électrique et en chauffant dans les mêmes conditions le métal obtenu avec du bore, ont préparé une fonte à cassure cristalline contenant 86 pour 100 de molybdène. Ils ont admis l'existence du composé défini Mo³B⁴ qui contiendrait 86,7 pour 100 de molybdène et 13,3 de bore.

Le molybdène fondu au four électrique attaque vivement les creusets de charbon, et les fontes préparées dans les conditions précédentes, toujours carburées, peuvent devoir leur aspect cristallin à la présence des carbures Mo<sup>2</sup>C et MoC dont l'un contient 88 pour 100 de molybdène.

Si l'on évite tout contact du molybdène avec le charbon, en opérant dans des creusets ou des nacelles de magnésie, on obtient des résultats différents.

En chauffant un mélange comprimé en pastilles de bioxyde de molybdène avec la quantité théorique de bore pur dans une nacelle de magnésie au four électrique à tube et en arrêtant la chauffe au moment où les pastilles commencent à fondre, on obtient du molybdène pur, malléable, qui se laisse facilement limer. En présence d'un excès de bore, la fusion est d'autant plus difficile que cet excès est plus grand; il peut être nécessaire

<sup>(1)</sup> H. Moissan, Comptes rendus, t. CXX, 1895, p. 1320.

<sup>(2)</sup> Tucker et Moody, J. chem. Soc., t. LXXXI, 1902, p. 14.

de maintenir l'intensité du courant à 600 ou 700 ampères sous 100 volts pendant 3 ou 4 minutes. Dans ces conditions, la nacelle attaquée par l'acide borique formé dans la réduction fond progressivement et l'on doit retirer du four le tube de charbon avant que la fonte borée de molybdène ne soit arrivée au contact de celui-ci.

La combinaison directe du bore et du molybdène, préparé par réduction du bioxyde dans un courant d'hydrogène suivant les indications de M. Guichard ('), peut se faire dans un four à creuset en employant un creuset de magnésie pure.

Dans un petit four, un courant de 400 ampères sous 100 volts suffit pour fondre en 2 ou 3 minutes un mélange contenant jusqu'à 15 ou 20 pour 100 de bore; au-dessus de cette teneur, l'intensité du courant doit être portée jusqu'à 500 et 600 ampères pendant 3 ou 4 minutes. A la température élevée que l'on obtient ainsi, l'atmosphère du four, riche en oxyde de carbone et anhydride carbonique, agit sur le bore en excès; il se forme du borure de carbone que l'on retrouve dissous dans les fontes et de l'acide borique qui facilite la fusion du creuset.

L'aspect et les propriétés des fontes obtenues varient progressivement avec leur teneur en bore. Le molybdène pur fondu est malléable, ne raye pas le verre, comme l'a démontré M. Moissan (²), et possède une densité de 9,01; les fontes contenant jusqu'à 20 pour 100 de bore sont blanches et cassantes; leur densité s'abaisse jusqu'à 6 environ et les plus dures d'entre elles rayent le quartz. Au-dessus de cette teneur, elles perdent progressivement leur apparence métallique et prennent un aspect ardoisé avec une couleur d'un gris bleuâtre; leur densité s'abaisse et leur dureté s'élève jusqu'à rayer la topaze mais non le rubis. Il a été possible de préparer une fonte contenant 45,6 pour 100 de bore dont la densité n'est plus que de 3,3. Cette teneur n'a pu être dépassée, par suite de la formation de borure de carbone et de la fusion du creuset de magnésie.

Toutes les fontes ainsi obtenues sont homogènes; le grain de leur cassure est très fin, cette cassure est quelquefois conchoïdale pour celles qui contiennent beaucoup de bore; dans aucune préparation on n'a trouvé de cristaux apparents; elles ne contiennent ni graphite, ni carbone combiné autrement que sous forme de borure de carbone.

Elles sont attaquées par le fluor à froid sans incandescence.

Le chlore les attaque bien au-dessous du rouge sombre; elles laissent

<sup>(1)</sup> M. GUICHARD, Ann. de Chim. et de Phys., 7º série, t. XXIII, p. 501.

<sup>(2)</sup> H. Moissan, Comptes rendus, t. CXX, 1895, p. 1320.

un résidu poreux et brillant de borure de carbone, d'autant plus considérable qu'elles ont été chauffées plus fortement au four électrique. Lorsque l'attaque est conduite avec précautions, elle se fait sans incandescence, le borure de carbone n'est pas attaqué et le résidu ne contient pas de carbone libre.

Les fontes borées de molybdène finement pulvérisées et chauffées fortement s'oxydent à l'air et brûlent dans l'oxygène; elles ne sont attaquées ni par les acides fluorhydrique et chlorhydrique concentrés ou étendus, à froid ou à chaud, ni par les solutions alcalines. L'acide sulfurique concentré les dissout à chaud; l'acide azotique étendu les dissout lentement à froid, rapidement à chaud; le résidu, formé principalement de borure de carbone, ne contient pas de carbone libre; l'acide azotique concentré les attaque très vivement à froid avec dégagement de vapeurs rutilantes. Elles sont oxydées par les alcalis et les nitrates alcalins fondus, avec incandescence pour ces dérniers.

Leur analyse a été faite de la façon suivante: un poids déterminé est dissous dans l'acide azotique au  $\frac{1}{5}$ ; le résidu est pesé sur filtre taré et son poids est retranché de la prise d'essai.

L'acide borique est séparé à l'aide de l'alcool méthylique dans l'appareil à distillation décrit par M. Moissan ('), puis dosé par la méthode volumétrique de Stock (2). L'acide molybdique redissous dans l'ammoniaque est précipité par l'acétate de plomb en solution acétique; le molybdate de plomb est calciné et pesé.

Des fontes contenant 2, 5,3, 8,7, 12,9, 17,2, 21,1, 22,5, 22,8, 29,8, 30,4, 34,3, 34,7, 39,8 et 45,6 pour 100 de bore ont été préparées et étudiées sans fournir de combinaison cristallisée.

Les résultats obtenus pour quelques-unes d'entre elles sont les suivants :

	Molybdène pour 100 déduction faité du résidu	Bore pour 100 déduction faite du résidu	Résidu de borure de carbone rapporté
Densité.	de borure de carbone.	de borure de carbone.	à la prise d'essai.
8,9	94,6	. 5,3	0,9
8,1	91,25	8,7	0
<b>7,2</b>	82,5	. 17,2	1,9
5,9	76,9	22,5	4,8
4,6	»	30,4	9,5
3,3	54,2	45,6	15,8

<sup>(1)</sup> H. Moissan, Comptes rendus, t. CXVI, 1893, p. 1087.

<sup>(2)</sup> A. Stock, Comptes rendus, t. CXXX, 1980, p. 316.

En résumé, la réduction de l'oxyde de molybdène par le bore et la combinaison des deux éléments au four électrique, dans des nacelles ou des creusets de magnésie pure, permettent d'obtenir des fontes non carburées, contenant jusqu'à 46 pour 100 environ de bore, attaquables par l'acide azotique étendu et dans lesquelles on ne rencontre pas de combinaison cristallisée apparente.

CHIMIE PHYSIQUE. — Sur la conductibilité électrique du colloïde hydrochloroferrique. Note de M. G. MALFITANO, présentée par M. E. Roux.

La technique de la filtration au travers du collodion des liqueurs colloïdales a permis d'expérimenter sur la conductibilité spécifique des micelles, que l'on pouvait par ce moyen séparer de la solution d'électrolytes qui forme leur milieu. Deux ordres de résultats au premier abord contradictoires ont été fournis par M. J. Duclaux (¹) et par moi-même (²). Je vais montrer a présent comment ces deux résultats, expérimentalement exacts tous les deux, peuvent être vérifiés dans le même colloïde et comment ils peuvent être coordonnés.

Les solutions de colloïde hydrochloroferrique suffisamment diluées, celles qui ne manifestent pas vis-à-vis de leur milieu intermicellaire de pression osmotique appréciable, ont une conductibilité électrique dont la valeur est très voisine (légèrement supérieure ou inférieure) de celle du liquide que l'on retire en filtrant sur le collodion. Le contenu du filtre se concentrant en micelles la pression osmotique apparaît et augmente, la conductibilité diminue si le liquide qui filtre est une solution riche en électrolytes (audessus de  $K=5\times 10^{-3}$  environ), augmente par contre si le liquide qui filtre est une solution faible. La solution d'électrolytes séparée ne change pas considérablement pendant la filtration, de sorte que la conductibilité propre des micelles aurait une valeur négative dans le premier cas, positive dans le deuxième et serait nulle à une concentration donnée.

I. Une solution d'électrolytes, de Fe<sup>2</sup> Cl<sup>6</sup> avec HCl (K=20,10×10<sup>-3</sup>, par exemple), traverse la membrane en collodion sans avoir subi aucune modification appréciable par la mesure de la conductibilité électrique. Il suffit, comme précaution, d'avoir laissé au préalable cette membrane en contact avec une portion de la solution que l'on veut filtrer.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, séance du 29 mai 1905.

<sup>(2)</sup> Ibid., séance du 26 décembre 1904.

La liqueur que l'on obtient en chauffant à  $115^{\circ}-120^{\circ}$ , pendant 15 à 20 minutes, la solution de Fe²Cl³ à 5 pour 1000 contient le colloïde hydrochloroferrique qui est retenu par la membrane, plus Fe²Cl³ et HCl, qui doivent se retrouver intégralement dans le liquide filtré. La liqueur colloïdale entière contient en atomes-grammes ×  $10^3$  au litre Fe²16,18, Cl 93,54; sa conductibilité est  $K=21,30\times 10^{-3}$  à  $18^{\circ}$ . Dans les premières portions du liquide filtré, on trouve Fe²4,16, Cl 89,40,  $K=22,08\times 10^{-3}$ . Dans les portions suivantes sont passées des portions faibles et variables de colloïde, la teneur va jusqu'à Fe²5,20, Cl 90,15 et la conductibilité  $K=22,30\times 10^{-3}$ . Le contenu du filtre où le colloïde est concentré à  $\frac{1}{10}$  du volume primitif contient Fe² 110, Cl 120,  $K=21,10\times 10^{-3}$ . Ce liquide ainsi concentré n'a pas de pression osmotique appréciable vis-à-vis du liquide filtré. En poussant plus loin la concentration jusqu'à  $\frac{1}{100}$  environ du volume primitif, la liqueur épaisse ainsi obtenue contient Fe² 1170, Cl 1060; sa pression osmotique correspond à  $2^m$  d'eau au moins, sa conductibilité est  $K=15,60\times 10^{-3}$ . Le liquide filtré que l'on obtient en augmentant la pression intérieure contient Fe² 6,12, Cl 91,05,  $K=22,90\times 10^{-3}$ .

L'on voit donc qu'au fur et à mesure que la concentration en micelles augmente la conductibilité diminue; dans ce cas, pour 100 fois plus de micelles, la diminution est de \(\frac{1}{6}\) environ. La conductibilité du liquide filtré varie relativement peu; elle est, dans tous les cas, supérieure à celle de la liqueur colloïdale entière; cette différence en plus atteint \(\frac{1}{3}\) environ dans le colloïde, 100 fois plus riche en micelles.

La solution d'électrolytes qui constitue le liquide intermicellaire éprouve donc une diminution de sa conductibilité par le fait de la présence des micelles. Pour apprécier cette diminution en rapport avec la concentration en micelles, j'ai préparé des mélanges en proportions variables du résidu colloïdal  $K = 15,60 \times 10^{-3}$ , avec le liquide filtré  $K = 22,90 \times 10^{-3}$ . Les mélanges avec 1, 3, 9, 99 volumes de liquide filtré mesuraient respectivement (17,70, 19,00, 20,90, 22,70) × 10<sup>-3</sup>; les valeurs que l'on devait obtenir selon la règle des mélanges seraient respectivement (19,25, 21,07, 22,17, 22,82) × 10<sup>-3</sup>. Les conductibilités trouvées sont donc toujours inférieures. L'influence négative des micelles est manifeste. Si l'on rapporte la valeur de cette diminution à la quantité de micelles, on constate que l'intensité de cette action s'affaiblit avec la concentration.

II. En lavant sur le filtre en collodion une liqueur colloïdale concentrée, préparée comme précédemment, avec de petites portions d'eau pure, on change considérablement la teneur en électrolytes du liquide intermicellaire, tandis que la composition des micelles dans ces conditions n'est pas sensiblement altérée. La nouvelle liqueur colloïdale ainsi obtenue contenait  $Fe^2$  161, Cl 49 et mesurait  $K=0.478\times 10^{-3}$ . Le liquide qui filtre est une solution pure de HCl,  $K=0.480\times 10^{-3}$ . On mesure à différents moments de la filtration la conductibilité du contenu du filtre; elle est respectivement de  $(0.50, 0.72, 0.80, 1.53)\times 10^{-3}$  quand le volume est réduit à  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{50}$ ,  $\frac{1}{100}$ . Les dernières portions du liquide filtré mesuraient  $K=0.478\times 10^{-3}$ . On peut donc, en diminuant la conductibilité du liquide intermicellaire et en concentrant la liqueur en micelles, vérifier les résultats de M. Duclaux. Dans ces conditions, en effet, la conductibilité de la liqueur colloïdale devient supérieure à celle du liquide que l'on retire par filtration. La présence de la matière colloïdale amène une augmentation de la conductibilité qui peut atteindre les  $\frac{7}{10}$  de la conductibilité totale de la liqueur. J'ai

cherché comme précédemment à établir les variations de la conductibilité en rapport avec la quantité de micelles. Les mélanges avec 1, 3, 9, 22 volumes du liquide filtré mesuraient respectivement (0,72, 0,50, 0,41, 0,47) × 10<sup>-3</sup>. La conductibilité des échantillons ainsi obtenus est toujours inférieure à celle que l'on calculerait selon la règle des mélanges, respectivement (1,00, 0,74, 0,58, 0,49) × 10<sup>-3</sup>. Ce qui prouve que la conductibilité attribuable aux micelles prend des valeurs différentes en faisant varier la concentration, elle se rapproche de 0 dans le mélange avec 4 volumes de liquide filtré, qui est en même temps celui où la pression osmotique devient inappréciable; dans les mélanges encore moins riches en micelles, la conductibilité devient même inférieure à celle du liquide filtré. Il faut en plus remarquer que les valeurs de conductibilité des mélanges ne correspondent pas exactement à celles de la liqueur primitive ayant la même concentration en micelles.

III. Enfin je me suis assuré que si l'on ajoute HCl à ce colloïde lavé, de façon à ramener son milieu intermicellaire à une conductibilité  $K=5\times 10^{-8}$  environ, on retrouve les conditions dans lesquelles la conductibilité de la liqueur colloïdale diminue en se concentrant en micelles et elle est inférieure à celle du liquide filtré.

L'influence de la micelle sur la quantité d'électricité qui traverse une solution de colloïde hydrochloroferrique doit dépendre de la composition du milieu intermicellaire, de celle de la micelle et du volume occupé par elle. La différence entre la conductibilité de la liqueur colloïdale entière et celle de la solution débarrassée des micelles par filtration ne peut représenter la conductibilité spécifique micellaire. Les variations dans les valeurs de cette différence indiquent que les influences réciproques entre la micelle et son milieu affectent non seulement leur composition respective, mais aussi leur état d'ionisation et le volume micellaire.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Influence des non-électrolytes sur la précipitation mutuelle des colloides de signe électrique opposé. Note de M. J. LARGUIER DES BANCELS, présentée par M. Dastre.

La plupart des auteurs qui ont étudié la précipitation des colloïdes ont opéré le mélange des substances qu'ils considéraient en milieu aqueux. J'ai, pour ma part, déterminé, dans ces conditions, quelques-uns des caractères de la précipitation mutuelle des colloïdes de signe électrique opposé, en présence d'électrolytes; j'ai montré notamment (¹): 1º que « le mélange de deux colloïdes de signe opposé donne lieu à une précipitation qui, pour une proportion convenable, est totale; l'addition d'un

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. CXL, 1905, p. 1647.

électrolyte capable de précipiter l'un des deux colloïdes fait obstacle à la précipitation mutuelle de ceux-ci » et 2° que « le précipité résultant du mélange des deux colloïdes de signe opposé peut être dissocié, en général, par l'addition d'un électrolyte capable de précipiter l'un des éléments du couple ».

Il m'a paru intéressant de rechercher si l'addition d'un non-électrolyte au mélange de deux colloïdes de signe opposé est capable de même d'en modifier la précipitation mutuelle. Cette question, qui a pour la technique des colorations et des teintures une certaine importance pratique, n'a pas été envisagée jusqu'ici.

Les expériences, dont on trouvera les résultats dans la présente note, ont porté essentiellement sur les deux couples suivants : hydrate ferrique colloïdal (positif) et bleu d'aniline (négatif); sulfure d'arsenic colloïdal (négatif) et rose de magdala (positif). J'ai considéré, d'autre part, les non-électrolytes suivants : urée, glucose, saccharose, glycérine, alcool éthylique, aldéhyde formique, acétone.

1º Le mélange de deux colloïdes de signe opposé, en présence de nonélectrolytes, donne lieu, en général, à une précipitation; cette précipitation, pour une proportion convenable des éléments du couple, est totale.

Voici quelques exemples:

Expérience. — Hydrate ferrique colloïdal, solution aqueuse contenant o<sup>e</sup>,5 de fer par litre; bleu d'aniline, solution aqueuse à 2 pour 1 000. 4<sup>cm²</sup> de liquide (eau ou non-électrolyte) sont additionnés dans chaque cas de 6 gouttes de bleu d'aniline et d'une quantité variable d'hydrate ferrique, comme suit :

- 1. Eau + 6g bleu an. + 1g fer: précip. partielle; liquide surnageant lilas pâle.
- 2. Eau + 6g bleu an. + 3g fer : précip. totale.
- 3. Eau + 6g bleu an. + 5g fer : précip. totale.
- 4. Eau + 6<sup>g</sup> bleu an. + 20<sup>g</sup> fer : précip. partielle (redissolut. du précipité).
- 5. Urée (solut, aqueuse à 10 pour 100) + 6g bleu an. + 1g fer: précip. totale.
- 6. Urée (solut. aqueuse à 10 pour 100) + 6g bleu an. + 3g fer: précip. totale.
- 7. Urée (solut. aqueuse à 10 pour 100) + 6g bleu an. + 5g fer : précip. totale.
- 8. Urée (solut. aqueuse à 10 pour 100) + 6g bleu an. + 20g fer : précip. totale.
- 9. Glycérine (solut. aqueuse à 50 pour 100) + 6<sup>g</sup> bleu an. + 1<sup>g</sup> fer: précip. partielle; liquide bleu foncé.
- 10. Glycérine (solut. aqueuse à 50 pour 100)  $+6^{g}$  bleu an.  $+3^{g}$  fer: précip. partielle; liquide bleu plus clair.
- 11. Glycérine (solut. aqueuse à 50 pour 100) + 65 bleu an. + 55 fer: précip. partielle; liquide lilas pâle.
- 12. Glycérine (solut. aqueuse à 50 pour 100) + 6° bleu an. + 20° fer: redissolut. du précipité.
- 13. Alcool éthylique (95°) + 6° bleu an. + 1° fer : précip. partielle; liquide bleu foncé.

- 14. Alcool éthylique (95°) + 6° bleu an. + 3° fer: précip. partielle; liquide bleuplus clair.
- 15. Alcool éthylique (95°) + 65 bleu an. + 55 fer : précip. partielle ; liquide bleu lilas.
  - 16. Alcool éthylique (95°) + 6° bleu an. + 20° fer: précip. totale.
- 2° La présence de certains non-électrolytes a pour effet de faciliter la précipitation mutuelle des deux colloïdes de signe opposé; la présence de certains autres, en revanche, fait obstacle à cette précipitation.

Les résultats consignés ci-dessus montrent que, toutes choses égales, et pour une quantité constante de l'un des éléments du couple (le bleu d'aniline), la précipitation totale exige moins de fer en présence d'urée qu'en milieu aqueux et qu'elle en exige plus, au contraire, en présence de glycérine ou d'alcool.

Parmi les non-électrolytes que j'ai employés, l'urée facilite la précipitation mutuelle des colloïdes de signe opposé; les autres substances font obstacle à cette précipitation. L'action inhibitrice du glucose et du saccharose (solutions normales) est faible; celle de la glycérine est moyenne; celle de l'alcool, de l'aldéhyde et de l'acétone est forte.

3° Le précipité résultant du mélange des deux colloïdes de signe opposé en milieu aqueux peut être dissocié par l'addition d'un non-électrolyte convenablement choisi. Les non-électrolytes qui sont en état de faire obstacle à la formation du précipité sont aussi capables de dissocier le précipité résultant; l'intensité de l'action dissociatrice correspond approximativement à celle de l'action inhibitrice.

Dans le cas des couples étudiés, l'action de l'urée est nulle; celle du saccharose et de la glycérine est faible; celle de l'aldéhyde, de l'alcool et de l'acétone est forte.

L'interprétation des résultats précédents paraît très délicate; en particulier, l'action exercée par le non-électrolyte sur chacun des éléments du couple de colloïdes (précipitation) ne suffit pas à en rendre compte.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — Sur la composition d'un ferment acétique. Note de M. E. Alilaire, présentée par M. E. Roux.

En présence de l'importance croissante que prend l'étude des matières minérales dans la vie des microbes et dans l'action de leurs diastases, il m'a paru intéressant d'étudier la composition d'un ferment acétique qu'il m'a été possible de me procurer en quantité suffisante dans une vinaigrerie

travaillant par l'ancien procédé d'Orléans. Dans cette vinaigrerie sont réalisées les conditions d'une culture pure industrielle, car les liquides à acétifier sont pasteurisés au préalable et ensemencés en tonneaux avec du mycoderme très actif.

Il m'eût été impossible de produire et de récolter au laboratoire une quantité de mycoderme suffisante pour l'analyse, car, même en recueillant du mycoderme industriel, on ne peut guère récolter que 5<sup>g</sup> de corps de bacilles secs à la surface de 2000<sup>l</sup> environ de liquide mis en œuvre.

En dehors des matières minérales, j'ai eu l'occasion de mettre en évidence quelques autres caractères intéressants du mycoderme.

Le ferment récolté a été centrifugé et lavé plusieurs fois à l'eau, puis mis à macérer pendant quelques heures dans de l'alcool à 80 pour 100. Les corps de bacilles déshydratés de cette façon s'essorent très facilement à la trompe; on les sèche dans le vide après deux ou trois lavages à l'alcool fort.

Les bacilles ainsi séchés avaient cédé à l'alcool 1,56 pour 100 de leur poids d'une graisse phosphorée très soluble dans le chloroforme, donnant après saponification par la soude des cristaux d'iodocholine avec l'iodure de potassium ioduré. La teneur en phosphore de cette graisse est 2,3 pour 100. Si l'on admet que tout ce phosphore est combiné à l'état de lécithine, on trouve que la graisse extraite par l'alcool renferme 50 à 60 pour 100 de ce corps, suivant qu'on l'envisage comme oléique, margarique ou stéarique.

Les corps de bacilles dégraissés contiennent 6,9 pour 100 d'azote et donnent 5,9 pour 100 de cendres. Ces cendres ont la composition suivante:

SiO <sup>2</sup>	0,60 pour 100	
Cu	1,66 »	
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup>	10,70 »	
PO4H3	47,45 »	
CaO	10,70 »	
MgO	8,00 »	
KOH	18,02 ° »	
NaOH	2,87 »	

Elles renferment en outre des traces de manganèse, de chlore et de soufre.

Les corps de bacilles dégraissés forment dans l'eau bouillante une gelée assez semblable à de l'empois d'amidon, propriété que ne possèdent ni le Bacterium xylinum, ni la bactérie du sorbose, dont l'enveloppe semble constituée par de la chitine.

On remarquera que les cendres renferment une proportion relativement

élevée de fer et de cuivre. La présence de ces corps ne semble pas fortuite ni indifférente; je compte montrer bientôt qu'ils jouent un rôle très important dans le phénomène de l'acétification.

MINÉRALOGIE. — Les roches microlitiques de la Terre de Graham recueillies par l'expédition antarctique du D' Charcot. Note de M. Ernest Gourdon, présentée par M. A. Lacroix.

Dans une Communication précédente j'ai donné une description sommaire des roches éruptives grenues que j'ai recueillies au cours de l'expédition antarctique du D<sup>r</sup> Charcot. La présente Note a pour but l'examen des roches microlitiques de même provenance que j'étudie dans le Laboratoire de Minéralogie du Muséum.

Ces roches peuvent se diviser en deux groupes: les unes, très altérées, probablement anciennes, feront l'objet d'une étude ultérieure; les autres, au contraire, sont remarquables par leur fraîcheur et sont d'origine incontestablement volcanique: bien que nous n'ayons trouvé aucune trace d'appareil volcanique conservé dans la région parcourue, ces dernières roches peuvent être considérées de façon certaine comme d'âge récent. Il ne faut pas oublier d'ailleurs qu'un peu au nord de ces terres, l'île Déception n'est qu'un ancien cratère offrant encore des signes d'activité (fumerolles, eaux thermales, etc.); d'autre part, le versant étudié par M. O. Nordenskjold au nord-est de la Terre Louis-Philippe présente des appareils volcaniques, témoin l'île Paulet.

La plupart des échantillons de ces roches proviennent malheureusement de blocs errants, et la calotte de glace qui recouvre presque entièrement le sol n'a pas toujours permis d'en préciser les gisements. Mais, si quelques blocs trouvés sur les grèves ont pu être apportés de loin par les glaces flottantes, la grande abondance sur un même point de la plupart d'entre elles indique une provenance voisine; d'autres, situés à une altitude inaccessible à la mer, résultent certainement du démantèlement de hauteurs plus ou moins proches. Enfin j'ai observé un certain nombre de filons en place.

Ces roches volcaniques récentes comprennent : 1° des trachy-andésites; 2° des labradorites; 3° des basaltes.

Trachy-andésites. — A l'œil nu, ce sont des roches à facies trachytique, rudes au toucher, formées d'une pâte grise, claire, dans laquelle se trouvent noyés de petits prismes noirs d'amphibole et des cristaux, d'un blanc jaunâtre, de feldspaths.

L'examen microscopique montre de rares phénocristaux d'amphibole (hornblende), d'orthose et de plagioclases parfois zonés, voisins de l'andésine. Ces phénocristaux feldspathiques sont souvent altérés (calcite); ceux d'amphibole présentent parfois des inclusions feldspathiques. La pâte est composée de microlites d'orthose (maclés suivant la loi de Carlsbad), d'oligoclase (macle de l'albite), avec quelques microlites d'amphibole; elle contient en outre fort peu de verre.

L'analyse chimique, faite par M. Pisani, donne :

Ti O<sup>2</sup>. Si O<sup>3</sup>. Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>. Fe O. Ca O. Mg O. K<sup>2</sup>O. Na<sup>2</sup>O. 
$$9,7$$
 63,5  $17,2$  2,7  $1,9$  3  $1,2$  3,2 5,5

Cette analyse permet de rapporter cette roche au type *lassenose* de la classification chimico-minéralogique quantitative.

Cette andésite à hornblende, recueillie sur l'île Wandel à 200<sup>m</sup> d'altitude, semble y former un épais filon dans la diorite. Un type analogue se rencontre au sud de l'île Anvers, ainsi que dans l'île Wiencke; plus au sud, dans l'île Lund, les andésites forment des filons dans la diorite.

Labradorites. — Ce sont en général des labradorites augitiques à augite plus ou moins décomposées. Roches mésocrates, grises, compactes, ne permettant de distinguer aucun élément à l'œil nu.

Les phénocristaux, généralement peu abondants, appartiennent au labrador et à l'augite; la pâte contient un peu de verre. A l'île Wiencke, la roche est presque holocristalline, formée de microlites d'augite et de labrador, tandis que dans une moraine, sur un îlot voisin, un bloc, remarquable par ses nombreuses vacuoles et sa teinte rouge brique, présente un verre décomposé, fortement coloré par l'hématite.

Ces labradorites proviennent soit de l'île Wiencke ou de Wandel, soit des archipels échelonnés devant la Terre de Graham. Dans la diorite de l'île Wiencke, j'ai rencontré un filon d'une labradorite différente des précédentes en ce qu'elle renferme des microlites d'amphibole.

Basaltes. — Les basaltes proviennent tous de l'île Wiencke. Ce sont des roches compactes, d'un gris foncé, formées d'une pâte microlitique, semée de cristaux blancs laiteux de feldspath et de petits cristaux ferromagnésiens d'une teinte vert olive. Les surfaces exposées à l'air sont souvent recouvertes d'un enduit blanc d'opale.

Au microscope, on voit des phénocristaux de labrador, d'olivine et d'augite; la pâte est composée de microlites d'un feldspath voisin du labrador et de grains de pyroxène et de magnétite.

L'analyse chimique, due à M. Pisani, a donné :

TiO<sup>2</sup>, SiO<sup>2</sup>, Al<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>, FeO, CaO, MgO, Na<sup>2</sup>O, K<sup>2</sup>O, 1,9 
$$43,3$$
  $15,4$   $1,7$   $10,3$   $9,3$   $9,6$   $3,7$   $1,4$ 

Le calcul rapporte cette roche au type limburgose.

Enfin, dans cette même région, j'ai recueilli quelques blocs d'une brèche de basalte indiquant la venue au jour de cette roche.

HYDROLOGIE. — Sur la présence du néon parmi les gaz de quelques sources thermales. Note de MM. Charles Moureu et Robert Biquard, présentée par M. Deslandres.

Dans une série de Notes communiquées à l'Académie depuis 1895, l'un de nous s'est occupé, en même temps que divers autres auteurs (Lord Rayleigh et Ramsay, Bouchard et Troost, Bouchard et Desgrez, Kayser, Nasini et Anderlini, Dewar, Moissan, etc.), des gaz rares des eaux minérales. Par un travail d'ensemble portant sur 43 sources appartenant à diverses régions de la France et de l'étranger, il a établi la présence générale de l'argon et de l'hélium dans les sources thermales (¹).

La recherche des autres gaz rares devait suivre naturellement celle de l'argon et de l'hélium. Nous présentons dans cette Note nos expériences sur 22 sources, où nous avons nettement mis en évidence le néon.

Contrairement à ce que nous avons observé pour l'argon et l'hélium, l'examen spectroscopique du mélange global des gaz rares ne nous a permis de reconnaître le néon dans aucune source, son spectre y étant complètement masqué par l'argon. Nous avons utilisé avec un plein succés, par contre, une méthode dont le principe, aussi simple qu'élégant et original, a été indiqué par Sir James Dewar. Elle repose sur la grande inégalité du pouvoir absorbant du charbon de bois pour les différents gaz, suivant leur nature propre et suivant la température (²). Par l'emploi du charbon de noix de coco à la température de l'air liquide (— 185°), M. Dewar a pu, les autres gaz étant complètement absorbés, mettre directement en évidence le néon et l'hélium dans l'air atmosphérique, dans les gaz de la source de Bath, et parmi les gaz du pétrole (³).

<sup>(1)</sup> Ch. Moureu, Sur les gaz des sources thermales. Détermination des gaz rares; présence générale de l'argon et de l'hélium (Comptes rendus, 21 mai 1906).

<sup>(2)</sup> Sir James Dewar, Sur l'occlusion des gaz par le charbon de bois aux basses températures, et sur le dégagement de chaleur qui l'accompagne (Ann. de Chim. et de Phys., 8° série, t. III, p. 5).

<sup>(3)</sup> Sir James Dewar, Séparation directe, sans liquéfaction, des gaz les plus volatils de l'air (loc. cit., 8° série, t. III, p. 12).

Sir William Ramsay a montré, depuis la publication du travail de M. Dewar, qu'il suffisait de refroidir le charbon à — 100° (température de congélation de l'éther) pour qu'il absorbe les gaz de l'air à l'exclusion du néon et de l'hélium et que le charbon, à la température de l'air liquide, réalisait pratiquement la séparation intégrale du néon, qui demeure occlus, d'avec l'hélium (¹).

Comme dans nos expériences antérieures, ce sont les mélanges gazeux se dégageant spontanément au griffon des eaux minérales et bien exempts d'air que nous avons étudiés.

En général, nous avons soumis à l'action du charbon refroidi, pour chaque source, et le gaz naturel brut tel qu'il émerge du griffon, et le mélange global des gaz rares, préalablement séparé des autres gaz suivant la technique que l'un de nous a déjà décrite (2).

Nos expériences ont été faites le plus souvent à la température de l'air liquide. Dans ces conditions, les gaz non absorbès donnaient généralement un spectre où l'on apercevait nettement les principales raies du néon à côté de celles de l'hélium. Les raies rouges du néon 638,3 et 614,3 étaient, en général, particulièrement brillantes. La raie jaune 585,3, qui, dans le spectre du néon pur, est toujours de beaucoup la plus intense, se montrait ici, par contre, relativement faible, étant sans doute éclipsée par la raie principale de l'hélium, qui en est très voisine ( $\lambda = 587,6$ ) et dont l'intensité était presque toujours incomparablement plus forte.

Il arrivait parfois que le spectre du néon était très faible. Nous opérions alors, comme M. Ramsay, à —100° et nous constations toujours une augmentation très marquée dans l'intensité des raies de cet élément.

Voici la liste des 22 sources que nous avons étudiées en vue de la recherche du néon et dans chacune desquelles nous avons reconnu sa présence:

Spa, source du Tonnelet (Belgique).

Plombières, source Vauquelin (Vosges).

Luxeuil, source des Dames (Haute-Saône).

Luxeuil, Grand Bain (Haute-Saône).

Maizières (Côte-d'Or).

Bourbon-Laney, source Reine (Saône-et-Loire).

Bourbon-Lancy, source du Lymbe (Saône-et-Loire),

Salins-Moutiers (Savoie).

<sup>(1)</sup> Sir William Ramsay, Proc. Roy. Soc. Lond., t. LXXVI, série A, p. 111-114.

<sup>(2)</sup> Ch. Moureu, Sur la détermination des gaz rares dans les mélanges gazeux naturels (Comptes rendus, 2 janvier 1906).

Saint-Honoré (Nièvre).

Néris (Allier).

Dax, source Nehe (Landes).

Dax, source Trou des Pauvres (Landes).

Ax, source Viguerie (Ariège).

Bagnères, source Salies (Hautes-Pyrénées).

Cauterets, source César (Hautes-Pyrénées).

Cauterets, source Mauhourat (Hautes-Pyrénées).

Cauterets, source du Bois (Hautes-Pyrénées).

Cauterets, source la Raillère (Hautes-Pyrénées).

Eaux-Bonnes, source Vieille (Basses-Pyrénées).

Eaux-Chaudes, source Esquirette (Basses-Pyrénées).

Cambo (Basses-Pyrénées).

Ogeu (Basses-Pyrénées).

Conclusions. — Nous avons recherché le néon dans 22 sources thermales et dans toutes nous avons pu mettre cet élément en évidence. On peut donc en conclure que le néon doit se rencontrer, comme l'argon et l'hélium, dans la généralité des sources et mélanges gazeux issus du sein de la Terre.

Remarque. — Parmi les sources inscrites dans le Tableau ci-dessus, il en est deux, Ogeu et Cambo, où il avait été impossible à l'un de nous de reconnaître l'hélium en examinant au spectroscope le mélange global des gaz rares (¹). En absorbant l'argon par le charbon, nous avons, dans ces deux cas exceptionnels, obtenu un résidu à la vérité très faible, mais qui nous a présenté, de la manière la plus nette, les principales raies de l'hélium en même temps que celles du néon.

Le nombre des sources où l'hélium n'a pas encore été caractérisé, sur les 43 que nous avons étudiées, se réduit ainsi à 2 (Royat et Panticosa). Mais il ne semble pas douteux que, comme dans les 41 autres sources, l'hélium y soit réellement présent, ce que permettra sans doute de confirmer la méthode au charbon.

CHIMIE VÉGÉTALE. — Sur les principes cyanogénétiques du Phaseolus lunatus.

Note de M. Kohn-Abrest, présentée par M. Guignard.

Dans une précédente Note (2) j'ai étudié quelques-unes des conditions dans lesquelles les graines du *Phaseolus lunatus* (Pois de Java, Haricots de

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 21 mai 1906.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, 5 mars 1906.

Java, etc.) peuvent fournir de l'acide cyanhydrique. J'indiquerai sommairement ici les résultats de quelques expériences faites sur les produits cyanogénétiques extraits des Légumineuses dont il s'agit.

1kg, 500 de Pois de Java sont broyés et épuisés par 21 d'alcool à 90°, pendant 12 heures à froid, puis pendant 6 heures à l'ébullition. Le jus obtenu par filtration et expression est évaporé sous pression réduite jusqu'à élimination complète de l'alcool; on précipite par le sous-acétate de plomb pour éliminer diverses matières extractives (résines, gommes, matière colorante). Après séparation du plomb par l'hydrogène sulfuré, le liquide incolore est concentré au bain-marie jusqu'à consistance presque sirupeuse. On termine l'évaporation dans le vide. La masse épaisse brun clair, ainsi obtenue, est broyée avec du verre et épuisée par l'éther acétique bouillant, à plusieurs reprises. La solution filtrée laisse par évaporation du dissolvant une masse plus ou moins brune qui finit par abandonner un dépôt de cristaux aciculaires. Dans nos expériences, 1kg, 500 de Pois de Java ont donné environ 55 de cristaux encore très impurs. Par épuisement à l'éther ordinaire bouillant, on peut obtenir un produit blanc cristallisé et fondant à 134°-136° (1), qui cependant n'est pas homogène; car, par cristallisation fractionnée dans l'éther acétique, on sépare successivement trois corps : A, B, C, fusibles, le premier entre 132° et 134°, le second entre 125° et 129°, le troisième beaucoup plus coloré que les précédents, fusible entre 118° et 119°.

L'examen microscopique montre que le corps A est formé de fines aiguilles arborescentes, tandis que le corps B est surtout composé de longs cristaux tabulaires. Tous ces produits sont très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool éthylique, méthylique, l'éther acétique, très peu solubles dans l'éther ordinaire, peu solubles dans le chloroforme et l'éther de pétrole. Ils appartiennent à la classe des glucosides. Les acides chlorhydrique et sulfurique les dédoublent en glucose et acide cyanhydrique.

Par dédoublement, en présence de l'acide chlorhydrique, on obtient, pour 100 de matière, avec A, 8,3 d'acide cyanhydrique, avec B, 8,6, avec C, 7,3 d'acide cyanhydrique.

Tous ces produits sont dédoublables en présence de l'eau, sous l'influence d'un principe diastasique que l'on peut extraire facilement du pois de Java.

Ce dédoublement n'a plus lieu lorsqu'on fait bouillir la solution aqueuse du ferment pendant quelques minutes. Par contre, la chaleur sèche agissant pendant deux heures à 78° et à 122° sur le principe diastasique ne fait que diminuer, sans le supprimer, le dédoublement du glucoside.

<sup>(1)</sup> La phaséolunatine extraite par Dunstan et Henry en cristaux colorés à l'aide d'un procédé différent était fusible à +141°.

Pour préparer le principe diastasique, on réduit en poudre fine 1006 de « pois de Java » qu'on laisse en contact 10 minutes avec 300cm³ d'eau. On recueille le jus par expression et filtration, puis on l'additionne d'environ son volume d'alcool. Le précipité blanc obtenu est lavé à l'alcool et desséché dans le vide. La substance est moyennement soluble dans l'eau, sa solution est neutre au tournesol et colore en jaune l'hélianthine. Elle diffère beaucoup de l'émulsine des amandes amères, son action sur l'eau oxygénée est plus intense et elle ne décompose que très faiblement l'amygdaline. Par contre l'émulsine des amandes amères paraît ne pas avoir d'action sur les glucosides des « Haricots de Java ». La substance diastasique laisse 5 à 7 pour 100 de cendres alumineuses. Son action destructive sur les glucosides est loin d'être illimitée. Lorsqu'on ajoute le ferment « diastasique » dans une solution aqueuse du mélange des glucosides en proportions égales, à l'étuve à +37° au bout de 4 heures environ, cette diastase se dissout avec facilité; mais, après départ de l'acide cyanhydrique par distillation, il y a formation d'un précipité. Il semble donc que le « ferment » agit plutôt comme un principe saponifiant que comme un agent catalytique proprement dit.

Dunstan et Henry ont indiqué qu'il se produit de l'acétone pendant le dédoublement de leur phaséolunatine par l'acide chlorhydrique. Je n'affirmerai pas l'existence de l'acétone parmi les produits extraits des « pois de Java ». Par contre j'ai constaté, lors du dédoublement, la présence de petites quantités d'alcool.

L'analyse des corps A et B m'a conduit aux formules A = C'OH'OAZOO et B = COHOCAZOO (1). Les poids moléculaires déterminés par la cryoscopie m'ont donné pour A 206, au lieu de 249 calculé et pour B 219 au lieu de 283 calculé. D'après Dunstan et Henry le produit extrait des *Phaseolus* de l'Ile Maurice aurait la formule C'OH'OAZOO avec 247 comme poids moléculaire.

Ces différences suffisent pour montrer qu'en réalité les corps qui ont été isolés par cristallisation fractionnée dans l'éther acétique, corps parfaitement blancs et cristallisés, sont eux-mêmes des mélanges de composés cyanogénétiques voisins les uns des autres comme formules et comme propriétés.

En résumé, il existe donc dans les mélanges dits pois de Java de nombreux glucosides cyanogénétiques; sans doute autant qu'il existe de variétés de ces représentants du Phaseolus lunatus L. Ce fait est intéressant à signaler, car il s'ajoute à ceux que l'on constate souvent dans l'extraction des bases végétales, notamment des aconitines et des digitalines dont les variétés sont des plus nombreuses.

<sup>(1)</sup> Certaines de ces analyses ont été faites par M. Tribot, du Laboratoire Solvay, auquel j'adresse mes remerciements.

CHIMIE AGRICOLE. — Dosage de l'acide malique et de quelques acides fixes dans le jus des fruits, fermentés ou non. Note de M. W. MESTREZAT, présentée par M. Müntz.

La méthode que j'ai étudiée dans les laboratoires de la station œnologique de l'Hérault, et que j'ai tout spécialement appliquée à l'étude des mouts et des vins, est fondée sur l'insolubilité parfaite dans l'alcool à 75° des malates, des tartrates et succinates de baryum, alors que les sels de baryum des autres acides organiques fixes, pouvant être rencontrés dans les jus de fruits ou les milieux de fermentation restent en dissolution (acides lactique, glycolique, etc.).

Pour l'application : un volume connu du jus à analyser est neutralisé par de l'hydrate de baryte; on redonne au liquide une très légère acidité par 3-4 gouttes d'une solution à 3 pour 100 d'acide acétique et l'on concentre à 15 cm², ce qu'on obtient facilement par quelques minutes d'ébullition dans le vide.

On ajoute 2ºm³ d'une solution à 30 pour 100 d'acétate de baryte, puis assez d'alcool pour porter la teneur moyenne à 80º environ. Il se forme un précipité que l'on sépare et qu'on lave par de l'alcool à 80°.

La liqueur claire contient le sucre, la glycérine, divers sels de baryum solubles, une partie de la matière colorante et la plupart des substances primitivement en solution dans le liquide analysé.

Le précipité renferme : les tartrates, malates et succinates de baryum; les gommes, les dérivés pectiques, albuminoïdes et les tannins.

Il est repris par de l'eau aiguisée d'acide sulfurique en quantité telle que les acides combinés au baryum soient libérés. Cette opération ne nécessite pas l'emploi de plus de 12<sup>cm³</sup> à 15<sup>cm³</sup> d'eau dans laquelle on désagrège le filtre avec le précipité qu'il contient. Le magma est additionné d'alcool concentré et porté à un volume connu, par exemple 100<sup>cm³</sup>.

Il y a précipitation des gommes, des matières pectiques et albuminoïdes : les acides et les tannins restant au contraire en solution.

Sur une partie du liquide clair on procède à la séparation de l'acide tartrique par addition de chlorure et d'acétate de potassium. À cet effet 80cm³ du liquide filtré sont additionnés des sels potassiques ci-dessus, et complétés à 100cm³ par de l'eau distillée : on met à profit l'insolubilité presque totale dans ce milieu à 65° de la crème de tartre. En 48 heures à 15° la précipitation est achevée. On filtre et on lave le précipité à l'alcool à 65°.

La liqueur ne renferme plus que des traces d'acide tartrique (05,010 pour 100 cm² de liquide) dont on tient compte ultérieurement.

De ce liquide, dans le but d'une purification plus absolue, on sépare en bloc sous

forme de sels de baryum les acides malique, succinique et le tannin qui y restent à peu près seuls.

Pour cela on neutralise par une solution saturée d'hydrate de baryum, on ramène à acidité légère par l'acide acétique comme précédemment et l'on porte la teneur en alcool à 80° par addition d'alcool concentré. La précipitation est intégrale.

On dissout ce précipité dans l'eau en s'aidant d'une légère acidification par l'acide chlorhydrique et l'on obtient une solution aqueuse contenant seulement, en dehors des acides malique et succinique, des tannins que la liqueur acéto-mercurique de Laborde précipite absolument.

Pour doser l'acide malique, la liqueur filtrée, débarrassée des traces d'alcool qu'elle peut encore contenir, est titrée par une solution  $\frac{n}{5}$  de caméléon en milieu sulfurique.

L'acide malique seul est oxydé et le virage rendu net par l'emploi d'une liqueur additionnelle d'acide oxalique.

Après oxydation par le permanganate, la liqueur évaporée à siccité absolue en présence de sable abandonne à l'éther l'acide succinique à l'étàt de pureté parfaite. La méthode appliquée à plusieurs reprises à un même liquide donne des résultats d'une parfaite constance.

Des quantités connues des trois acides : malique, tartrique et succinique, ajoutées aux liquides organiques les plus complexes, sont entièrement retrouvées. Le sucre, la glycérine n'ont aucune influence sur le dosage ainsi que le tannin et la plupart des corps que l'on peut rencontrer.

## CHIMIE AGRICOLE. — Les composés phospho-humiques du sol. Note de M. J. Dumont, présentée par M. Maquenne.

Dans les terres normalement constituées, l'acide phosphorique n'appartient pas exclusivement à des combinaisons minérales; on en trouve toujours, mais en proportions parfois très variables, dans les substances humiques originelles ou dérivées. D'après les intéressantes recherches de MM. Berthelot et André, les composés phospho-conjugués d'un sol de Meudon contiendraient sensiblement autant de phosphore que les phosphates préexistants. M. Harry Snyder, d'autre part, cite le cas d'une riche prairie des États-Unis dans laquelle le quart environ de la matière organique se trouvait à l'état d'humates dosant 7,5 pour 100 de potasse et 12,17 pour 100 d'acide phosphorique.

La présence constante du phosphore dans la matière noire extraite du sol par traitement aux alcalis constitue, selon nous, une preuve suffisante en faveur de l'existence des composés phospho-organiques au sein même de la terre arable. Toutefois, il convient de remarquer que ces corps n'ont pas une commune origine : les uns résultent simplement de la dégradation plus ou moins accentuée de débris végétaux riches en nucléine et en lécithine : ce sont les composés phospho-humiques originels, existant tout formés dans l'organisme; les autres prennent naissance par l'union directe des substances humiques avec les phosphates solubles qui se trouvent dans les eaux du sol : nous les nommons composés phospho-humiques artificiels.

M. Berthelot a reconnu, depuis longtemps, que l'acide humique dérivé du sucre absorbe de faibles quantités d'acide phosphorique quand on l'immerge dans une solution de phosphates alcalins. J'ai moi-même fait connaître, dans une Communication antérieure (¹), présentée par mon regretté maître P.-P. Dehérain, que les tourbes et l'acide humique naturel fraîchement précipité peuvent fixer le phosphate monocalcique en assez forte proportion. Tandis que l'acide phosphorique absorbé par l'humus brut tourbeux s'élève à 1 pour 100 environ, l'acide humique précipité peut en fixer 3 pour 100. Dans tous les cas, les nombres trouvés sont bien au-dessous de ceux que l'on obtient en analysant la matière noire des sols riches : la moyenne des dosages effectués par M. Grandeau sur les terres noires de Russie accuse en effet plus de 8 pour 100 d'acide phosphorique combiné à l'humus.

Dès lors, il pouvait être intéressant d'étudier les différents processus d'absorption des phosphates par les composés humiques. Je me propose, dans cette Note, de faire connaître les résultats que j'ai obtenus en précipitant l'acide humique, préalablement dissous dans les alcalis, en présence de solutions phosphoriques ou phosphatées. Et d'abord, comment se comporte l'acide phosphorique quand on l'emploie seul à la précipitation des humates alcalins? En traitant  $50^{\rm cm^3}$  d'humate potassique (contenant 2 pour 100 de matières organiques) par une liqueur d'acide phosphorique renfermant  $2^{\rm g}$ , 336 de  $P^2O^5$ , j'ai obtenu les résultats suivants :

							Pour 50cm <sup>3</sup> d'humate alcalin.				
Acide phosphorique	introduit.			 	 					. 2,	336
Acide phosphorique	retrouvé.			 . 2	 ۰	. 1				2,	275
Acide phosphorique	absorbé			 						0,	061

Par rapport à la proportion d'acide humique existant dans la solution primitive, le coefficient d'absorption s'élèverait à plus de 6 pour 100 : il est deux fois supérieur à celui que nous avions trouvé en immergeant l'humus, préalablement précipité, dans du phosphate monocalcique.

Quand on remplace l'acide phosphorique par le phosphate mono-

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. CXXXII, p. 435.

calcique, pour la précipitation des humates alcalins, on obtient, après quelque temps de contact, un abondant précipité qui paraît être une sorte d'humophosphate calcique. Ainsi, en précipitant des solutions d'humate potassique (neutres ou légèrement acétiques) par une liqueur de phosphate monocalcique dosant 2<sup>8</sup>, 06 de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, on a trouvé:

Pe	our 100cm3 d	l'humate alcalin
•	neutre.	acétique.
Acide phosphorique introduit	2,060	2,060
Acide phosphorique retrouvé	0,877	1,160
Acide phosphorique absorbé	1,183	0,900

Avec le phosphate monocalcique, la fixation de l'acide phosphorique est sensiblement plus élevée et nous avons tout lieu de croire qu'il se forme des combinaisons spéciales. L'expérience montre, en effet, que les précipités ainsi obtenus contiennent ordinairement 8 à 12 pour 100 de P<sup>2</sup>O<sup>5</sup>, dont quelques milligrammes se dissolvent seulement dans l'eau bouillante et dans l'acide acétique cristallisable. Par contre, à l'ébullition, les carbonates alcalins entraînent la majeure partie de l'acide phosphorique.

Une autre preuve de l'existence des composés phospho-humiques résulte de ce fait qu'on peut aussi les préparer en précipitant par différents acides une solution d'humate additionnée de phosphate bipotassique. En ajoutant à 100°m² de solution 10°m² d'acides acétique, citrique, chlorhydrique ou sulfurique, l'analyse des précipités et des eaux résiduaires accusait respectivement :

	Acide phosphorique dosé (en grammes).										
Réactifs employés pour précipiter	Séri	e A.	Séri	e B.	Série C.						
	P2O5 intro	duit : og, 2.	P2O5 intro	duit: og, 5.	P2O5 introduit : 15.						
l'acide humique.	Humus.	Eaux.	Humus.	Eaux.	Humus.	Eaux.					
Acide acétique	0,128	0,072	0,131	0,367	0,133	0,857					
Acide citrique	0,123	0,076	0,127	0,374	0,124	0,872					
Acide chlorhydrique.	0,131	0,069	0,136	0,362	· 0,136	0,865					
Acide sulfurique	0,130	0,069	0,139	0,358	0,146	0,852					

On voit de suite que les proportions d'acide phosphorique entraînées par l'humus sont peu différentes, bien que nous ayons ajouté aux solutions d'humate des quantités très inégales de phosphate bipotassique. A partir d'une certaine limite, les propriétés absorbantes de l'acide humique doivent

être satisfaites et la richesse de la solution n'exerce plus d'influence sensible.

Il résulte en somme de l'ensemble de nos premières recherches que les composés phospho-humiques du sol se forment : soit par l'action absorbante que l'humus exerce à l'égard des phosphates solubles existant dans les eaux qui imprègnent les agrégats terreux, soit par la réaction de ces mêmes phosphates sur les humates alcalins engendrés naturellement par l'activité chimique de la terre arable qui se manifeste avec intensité à la suite des façons culturales.

ZOOLOGIE. — Remarques au sujet du développement artificiel de l'Ascaris vitulorum Gæze. Note de MM. L. Jammes et A. Martin, présentée par M. Alfred Giard.

Les résultats de nos expériences sur le développement de l'Ascaris vitulorum nous permettent de formuler un certain nombre de considérations :

1° La réceptivité de l'hôte de l'Ascaris vitulorum paraît dépendre, en premier lieu, de sa température.

2º La nature des sucs digestifs intervient ensuite. La succession d'un milieu acide et d'un milieu alcalin constitue une condition favorable. Les changements dans la composition de ces sucs selon les hôtes ou les anomalies fonctionnelles qui peuvent se produire sur chacun d'eux doivent nécessairement créer des états de réceptivité inégaux.

3º De là découlerait une explication possible de l'existence d'hôtes favorables ou défavorables; de la réceptivité inégale d'un même hôte à ses différents àges; de la coexistence de divers troubles digestifs avec des invasions de vers. Contrairement aux idées admises, la présence des Helminthes peut, en effet, ne pas être nécessairement la cause première de tous les accidents qui leur sont rapportés; il se peut que leur pullulation ne soit qu'une conséquence et en quelque sorte un réactif d'états pathologiques préexistants. Des observations cliniques paraissent confirmer cette manière de voir.

4°. L'œuf doit subir dans l'estomac une action stimulante au contact du suc gastrique. Ce dernier, par contre, semble n'avoir aucune action appréciable sur la coque : Metzner a fait la même constatation sur la coccidie du Lapin.

5° Le passage de l'œuf en milieu alcalin peut être défavorable quand C. R., 1906, 2° Semestre. (T. CXLIII, N° 3.)

l'embryon est insuffisamment développé. La rupture de la coque est un phénomène physique dont la production ne dépend pas de l'âge de l'embryon. Une rupture prématurée entraîne la destruction de l'œuf.

6º Nous nous croyons autorisés à penser qu'il existe pour les autres Helminthes des conditions de développement analogues à celles que nous avons constatées pour l'Ascaris vitulorum. Les différents modes évolutifs des Vers sont certainement régis par une loi générale simple. Les hôtes vivants ne sont pas des terrains prédestinés, mais des milieux où les éléments, devenus, par une longue adaptation, nécessaires à la vie des Helminthes, se trouvent réunis.

PHYSIOLOGIE. — Sur la composition histologique de la lymphe des Ruminants.

Note de M. E. Forgeot, présentée par M. A. Chauveau.

Actuellement il est admis par les histologistes et les physiologistes classiques que la lymphe est un liquide incolore ou à peine ambré et qu'elle ne contient qu'un seul élément figuré, le globule blanc.

Cependant, dès 1670, Elsner avait trouvé, à la suite de la ligature des vaisseaux lactés, au lieu de chyle un liquide rouge comme du sang.

En 1774, Hewson montra que la lymphe issue de la rate contient des globules rouges; il les trouva aussi dans le vaisseau efférent d'un ganglion lymphatique. Tiedmann, Gmelin, Gürlt trouvèrent de la lymphe rouge dans les lymphatiques du bassin. D'autre part, Lane et Ancell (1840), Gulliver (1846) virent des globules rouges dans la lymphe et les considérèrent comme des globules jeunes.

Malgré ces recherches, la plupart des histologistes et des physiologistes admettent que la lymphe recueillie purement ne contient pas d'hématies; si la lymphe est rouge c'est qu'elle est souillée pendant l'établissement de la fistule ou par suite du reflux du sang dans le canal thoracique.

Pour Colin : « les globules rouges ne se trouvent pas dans la lymphe si elle est pure, sauf dans celle de la rate. Ceux qui s'y trouvent mêlés par accident y deviennent souvent dentelés et y éprouvent une réduction de diamètre que Ch. Rohin évalue à 1<sup>th</sup> ou 2<sup>th</sup> » (¹).

Depuis, Retterer (1901) a montré que la ligature du tronc lympathique

<sup>(1)</sup> Colin, Physiologie comparée, 3º édition, p. 160.

cervical d'un chien ou d'un lapin, saigné préalablement, provoque l'apparition des globules rouges dans la lymphe des ganglions et des lymphatiques ligaturés.

Sur la vache et la chèvre saines, tuées par hémorragie, nons avons recherché la composition de la lymphe en différents endroits du corps.

A l'œil nu, la lymphe contenue dans les lymphatiques sous-lombaires et le canal thoracique est rosée, de couleur variable suivant les vaisseaux, et montre au microscope une forte proportion de globules rouges normaux. La lymphe, à la sortie des ganglions poplités, ischiatiques, précruraux, contient des hématies; il en est de même de celle issue du ganglion sus-œsophagien, situé dans le médiastin postérieur. Nous n'avons pas trouvé de globules rouges dans le chyle extrait des lymphatiques mésentériques, soit sur le cadavre, soit par une fistule.

La lymphe, à la sortie des ganglions, contient donc des globules rouges. Il était intéressant de rechercher quelle était la composition de la lymphe lorsqu'elle arrive dans le sang; c'est ce que nous avons fait au moyen de nombreuses fistules établies à l'embouchure du canal thoracique, chez des veaux, des vaches de différents âges, des cabris et des chèvres.

Nous avons constaté que la lymphe des Ruminants, extraite purement, varie de couleur suivant l'âge, les sujets et aussi suivant les moments où elle est recueillie.

La lymphe des jeunes est blanche comme du lait; celle des adultes est rosée, parfois rouge. Sur un veau de cinq mois, ce liquide était blanc avec une légère teinte ocre.

La lymphe recueillie dans des éprouvettes peu larges, où elle se coagule immédiatement, montre une superposition de zones alternativement rouges et rosées, indiquant une variation de la composition histologique d'un moment à l'autre.

Chez les jeunes, la lymphe contient une grande quantité de globules blancs, (jusqu'à 60000 par millimètre cube) et très peu de globules rouges (1175 par millimètre cube sur un cabri de 6 jours).

Chez les adultes et les sujets âgés la quantité de globules blancs diminue fortement; tandis que le nombre des globules rouges s'accroît dans des proportions notables (5400 globules blancs et 46025 hématies par millimètre cube sur une vache très âgée; 10250 globules blancs et 235000 hématies sur une chèvre âgée de 6 ans).

Sur le même sujet, la quantité de globules rouges contenue par millimètre cube peut varier du simple au double et même dans des proportions beaucoup plus grandes, ainsi que le montre l'expérience suivante:

Chèvre âgée de 5 ans. — Le canal thoracique est simple et large à sa terminaison. Ligaturé, il se dilate fortement, et au moment de l'incision il donne un jet de lymphe opalescente, rose clair. Les dimensions du canal permettent l'introduction d'une canule large, de telle sorte que l'on peut recueillir de la lymphe pendant trois

jours, sans coagulation. La composition de la lymphe' par millimètre cube se trouve dans le Tableau ci-dessous:

1	B Mars 1	906.	1	4 Mars 1	906.	15 Mars 1906.				
Globules				Globules		Globules				
Heures.	blancs.	Hématies.	Heures.	blancs.	Hématies.	Heures.	blancs.	Hématics.		
h _m	277.0	1	h m			h m				
9.25	Fi	stule	»	>>	>>	>>	. >>	>>		
9.30	2950	23750	9.30	2900	18625	<b>&gt;&gt;</b> -	>>	. »		
10.00	3750	45250	10.00	2650	55625	>>	3)	<b>»</b>		
01.11	2550	23125	10.30	4200	77500	10.20	. 3900	67875		
2.10	2050	30750	11.00	3800	53125	1.45	2650	. 39750		
3.10	2800	31375	2.35	3450	90375	2.50	. 1950	52750		
))	>>	»	3.00	2500	103750	3.30	2300	52875		
>>	»	» .	4.00	5000	93875	»	>>	»		

En résumé, à l'état physiologique, en dehors du chyle ne contenant pas de globules rouges, on trouve, dans l'organisme des Ruminants, deux sortes de lymphe:

- 1º Celle qui n'a pas encore traversé un ganglion lymphatique et ne contenant qu'un seul élément, le globule blanc et qui ne renferme jamais à l'état normal de globules rouges;
- 2° La lymphe sortant des ganglions et qui est susceptible de contenir un nombre variable de ces éléments.

Les ganglions lymphatiques des Ruminants ne sont donc pas seulement des centres leucopoïétiques; ils neuvent aussi contribuer à la formation des hématies.

PHYSIOLOGIE. — Pigmentation des cheveux et de la barbe par les rayons X. Note de MM. A. Imbert et H. Marquès, présentée par M. Bouchard.

L'un de nous qui, depuis le mois de janvier 1896, n'a cessé de s'occuper journellement des applications médicales des rayons X, avait constaté que ses cheveux et sa barbe, déjà presque complètement blancs, se pigmentaient progressivement au point d'acquérir une teinte plus foncée que la teinte primitive. Cette pigmentation était d'ailleurs assez intense et assez générale pour frapper spontanément les personnes de l'entourage et la cause ne paraissait devoir en être cherchée que dans une action due aux rayons X; mais ce n'était là cependant qu'une hypothèse que nous n'avons pas cru devoir émettre jusqu'au jour où le fait suivant nous en a fourni une confirmation qui nous paraît absolument rigoureuse.

Ce fait est relatif à un homme de 55 ans que nous avons soumis à un traitement radiothérapique pour lupus de la joue gauche. Pour des raisons particulières, il ne fut fait usage, durant les premiers mois du traitement, d'aucun écran limitateur de la surface à irradier, si bien que les cheveux tombèrent sur une étendue de plusieurs centimètres tout autour de l'oreille; quant aux poils de la moustache, plus éloignés de l'ampoule à rayons X, aucune chute appréciable ne fut observée. Or les cheveux tombés ont depuis longtemps repoussé, et tous sont presque entièrement et complètement noirs dans les régions les plus voisines de l'oreille; la pigmentation nouvelle va d'ailleurs en s'atténuant pour les cheveux situés plus loin, mais elle est cependant manifeste. Quant à la moustache, la moitié gauche est aussi nettement moins blanche que la moitié droite qui était située plus loin du centre d'émission des rayons X.

Ces différences de pigmentation sont assez intenses pour pouvoir être accusées par la photographie, ainsi qu'en font foi les épreuves jointes à la présente Note, obtenues sans la moindre retouche et pour lesquelles on a éliminé, dans la mesure du possible, l'influence de l'éclairage.

Depuis que cette pigmentation nouvelle s'est produite, les cheveux ont été taillés à diverses reprises; ils ne sont plus, depuis de longs mois, soumis à l'action des rayons X, mais ils repoussent toujours avec la même teinte foncée. Il s'agit donc d'un effet durable, différent, croyons-nous, de la pigmentation bien connue et passagère de la peau sous l'influence du traitement radiothérapique et que l'on peut obtenir sans chute préalable des poils.

D'autres faits nous autorisent à ajouter que la teinte des cheveux blonds se fonce sous l'action des rayons X.

Quant au mécanisme suivant lequel se produisent les phénomènes de pigmentation que nous venons de relater, action directe sur les chromophages ou autre, nous ne pouvons actuellement rien dire encore de précis.

GÉOLOGIE. — De Zinder au Tchad. Note de M. René Chudeau, présentée par M. Alfred Giard.

L'ensablement presque général du pays, entre Zinder et le Tchad, en rend l'étude géologique singulièrement difficile.

Le premier rôle semble appartenir au Crétacé: les grès et argiles de Tegama (Cénomanien?) formant un plateau important de caractère désertique, où les puits sont profonds (jusqu'à 70<sup>m</sup>). J'ai déjà indiqué son extension entre Agadez et Ouamé. On peut suivre ce plateau avec certitude jusqu'à l'est de Koutoun, et probablement jusqu'au Tchad. La zone des puits profonds se retrouve sur la rive gauche du Niger, entre Gao et l'Adagh (E.-F. Gautier) et entre Tahoua et Niamey. Les cotes du plateau voisines de 500<sup>m</sup> dans le Tegama, de 450<sup>m</sup> dans l'Alakhos et le Koutoun, ne sont plus que de 270<sup>m</sup> près du lac; la ligne de petites dunes qui borde la rive nord-ouest du Tchad ne permet pas de voir s'il y a jamais eu une berge marquée.

Sur le plateau cénomanien reposent, entre Zinder et l'Aïr, des grès et argiles: huîtres et ammonites, signalés pour la première fois par le capitaine Gaden et dont les débris forment les collines qui définissent le Damanghou (Turonien?). Vers l'Est, le Turonien (?) prend un facies plus nettement littoral et n'a laissé que des témoins gréseux. Dans l'Alakhos, ces témoins sont éloignés les uns des autres, laissant à découvert, sur de grandes surfaces, les grès et argiles du Tegama. Dans le Koutoun, ils se rapprochent et ne sont plus séparés que par des cañons. Leur puissance est d'une centaine de mètres.

Entre le Moungo et le Tchad, le plateau cénomanien est parsemé de dépressions elliptiques à bords abrupts et ensablés, profondes d'une quinzaine de mètres, et dont la plupart ont un diamètre inférieur à 1 kilomètre. Ces dépressions sont closes et probablement dues à la dissolution de sédiments solubles: l'exploitation du natron dans les principales masses du Manga est peut-être une justification de cette hypothèse.

Au sud du Damanghou et du Koutoun, le plateau cénomanien est interrompu : 1º par le massif gréseux d'Alberkaram et d'Ouamé, où des quartzites verticales à affleurement Nord-Sud appartiennent probablement au Silurien; 2º par le massif éruptif de Zinder, accolé au précédent vers le Sud et vers l'Est; 3º par le massif éruptif du Moungo large d'une vingtaine de kilomètres de l'Est à l'Ouest et d'une soixantaine du Nord au Sud (Vouschk à Yamia). Ce dernier massif contient les points culminants de la région : Barth a indiqué 950<sup>m</sup> pour les sommets voisins de Vouschk; c'est, je crois, un chiffre trop élevé d'au moins 200<sup>m</sup>. La ligne de partage des eaux entre le Niger et le Tchad se trouve dans les massifs moins élevés de Zinder et d'Alberkaram.

Malgré leur faible relief, le Damanghou, l'Alakhos, le Koutoun, le Moungo et les massifs de Zinder et d'Alberkaram présentent de moins mauvaises conditions que le plateau de Tegama et contiennent de nombreux villages.

La zone des puits de Tassr, Boulloum, Dalguian, à 50<sup>km</sup> au nord-est du Koutoun, zone déprimée (380<sup>m</sup>) couverte de dunes marquées, hautes de 25<sup>m</sup>, semble indiquer comme substratum une pénéplaine plutôt qu'un plateau.

L'ensablement que j'ai signalé au début de cette Note est ancien; un erg important a recouvert tout le pays, de Zinder au voisinage de Chinmabik; mais c'est un erg mort fixé par la végétation, d'où la conclusion que le climat de l'Afrique centrale a été, il y a quelques siècles, beaucoup plus sec que maintenant. E.-F. Gautier a fait la même remarque au voisinage de Tombouctou.

Quant au Tchad il présente pour le moment un phénomène curieux; depuis deux ans, il s'est vidé presque complètement et il ne reste actuellement que deux nappes d'eau, l'une à l'embouchure du Chari, l'autre à i'embouchure de la Komadougou. Les canaux étroits qui séparent les îles de Boudouma les unes des autres sont à sec; celles que j'ai vues sont formées d'alluvions récentes et peuvent, je pense, être considérées comme le delta anormal du Chari. D'après une tradition recueillie à Kouloua, le lac se serait déjà vidé il y a une centaine d'années.

A 4 heures l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 4 heures un quart.

M. B.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 21 mai 1906. (Suite.)

The John Crerar library eleventh annual report, for the year 1905. Chicago, 1906; 1 fasc. in-8°.

Meteorological observations at stations of the second order for the year 1901, with frontipisce map; pub. by Autority of the Meteorological Committee. Edimbourg, 1906; 1 vol. in-4°.

Bericht der Abteilung für Landestopographie und die Schweiz. Geodätische Kommission über die Arbeiten am Präzisionsnivellement der Schweiz in den Jahren 1893–1903, bearbeitet von J. Hilfiker. Zurich, 1905; 1 fasc. in-4°.

Bestimmung der Längendifferenz zwischen der Grossh. Sternwarte (Astronom. Institut) bei Heidelberg und der Kaiserl. Universität in Strassburg i.E. im Jahre 1903, nach den Beobachtungen von L. Carnera, L. Courvoisier und W. Valentiner, bearbeitet und herausgegeben von E. Becker und W. Valentiner. Karlsruhe, 1906; 1 fasc. in-4°.

Report of the director of the Meteorological Office upon an inquiry into the

relation between the estimates of wind-force according to admiral Beaufort's scale and the velocities recorded anemometers belonging to the Office, by G.-C. SIMPSON, and notes by Sir G.-H. DARWIN, W.-H. DINES and Commander CAMPBELL-HEPWORTH. Londres, 1906; 1 fasc. in-4°.

Annals of the astronomical Observatory of Harvard College; vol. LIII. Miscella-

neous researches 1904-1905. Cambridge, Mass., 1905; 1 fasc. in-4°.

Sitzungsberichte der kgl. Böhm. Gesellschaft der Wissenschaften, mathematischnaturwissenschaftliche Classe, 1905. Prague, 1905; 1 vol. in-8°.

Sitzungsberichte der königlich-preussischen Akademie der Wissenschaften, 1906, I-XXII, Berlin, 1906; 13 fasc. in-4°.

Journal and proceedings of the Royal Society of New South Wales, vol. XXXVIII, 1904. Sydney, 1905; 1 vol. in-8°.

Quarterly technology and proceedings of the Society of Arts; vol. XIX, no 1. Boston, Mass., 1906; 1 fasc. in-80.

## ERRATA.

## (T. CXIII, séance du 28 mai 1906.)

Note de M. Béla-Szilárd, Sur l'autocatalyse d'un système photochimique :

Page 1213, ligne 18, au lieu de  $\gamma$ , lisez q (deux fois). Même page, lignes 1 et 2 en remontant, au lieu de  $\gamma$ , lisez q. Page 1214, ligne 6, au lieu de isolant, lisez insolant.